



UNIVERSITE DE
SHERBROOKE

FACULTÉ DE GÉNIE/DEPARTEMENT DE
GÉNIE CHIMIQUE

CONCEPTION
D'UN RÉACTEUR À TROIS PHASES
ET ESSAIS PRÉLIMINAIRES
VISANT LA SYNTHÈSE DU MÉTHANOL
À PARTIR DE GAZ SYNTHÉTIQUE
PRODUIT PAR LA GAZÉIFICATION
DES RÉSIDUS SOLIDES URBAINS

MÉMOIRE DE MAÎTRISE
EN SCIENCES APPLIQUÉES
SPÉCIALITÉ :
GÉNIE CHIMIQUE

RUBEN LOPEZ

Sherbrooke (Québec), Canada,

Avril 2007



Library and
Archives Canada

Published Heritage
Branch

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Bibliothèque et
Archives Canada

Direction du
Patrimoine de l'édition

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

ISBN: 978-0-494-42989-1

Our file Notre référence

ISBN: 978-0-494-42989-1

NOTICE:

The author has granted a non-exclusive license allowing Library and Archives Canada to reproduce, publish, archive, preserve, conserve, communicate to the public by telecommunication or on the Internet, loan, distribute and sell theses worldwide, for commercial or non-commercial purposes, in microform, paper, electronic and/or any other formats.

The author retains copyright ownership and moral rights in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

AVIS:

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque et Archives Canada de reproduire, publier, archiver, sauvegarder, conserver, transmettre au public par télécommunication ou par l'Internet, prêter, distribuer et vendre des thèses partout dans le monde, à des fins commerciales ou autres, sur support microforme, papier, électronique et/ou autres formats.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this thesis.

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de cette thèse.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the thesis.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.

RÉSUMÉ

L'épuisement au niveau mondial du pétrole fait que la production d'énergie au niveau mondial soit une opportunité pour l'utilisation de nouvelles ressources et de nouveaux procédés tout en minimisant les impacts sur l'environnement.

L'utilisation d'autres sources de carbone fossile que le pétrole ou le gaz naturel, requiert la transformation des ressources dont la nature chimique est complexe, et qui peuvent contenir du soufre et certains métaux, en combustible liquide susceptible de servir de carburant ou comme base pétrochimique. La production de méthanol à partir du gaz obtenu lors de la gazéification des déchets municipaux est étudiée dans ce travail.

La conception, l'achat, l'installation et l'opération d'un réacteur à trois phases, avec l'utilisation d'un catalyseur en poudre dispersé dans une huile thermique sont décrits.

La conception du réacteur a impliqué l'analyse de divers modèles hydrodynamiques, discutés au chapitre 3. Le couplage de la gazéification et du réacteur a été accompli. L'activation du catalyseur a été réalisée dans le réacteur. Les résultats sont décrits au chapitre 4. L'ensemble des expériences sur la synthèse du méthanol sont décrites au chapitre 5.

Table des matières

LISTE DES ABRÉVIATIONS	III
LISTE DES TABLEAUX.....	V
1 INTRODUCTION.....	1
1.1 PRODUCTION ET CONSOMMATION MONDIALE	2
1.2 DESCRIPTION DES ÉTAPES SUIVIES	4
2 SYNTHÈSE DU MÉTHANOL	6
2.1 INTRODUCTION	6
2.2 MATIÈRES PREMIÈRES POUR LA PRODUCTION DU SYNGAZ.....	7
2.2.1 <i>Gaz naturel</i>	7
2.2.2 <i>Charbon</i>	7
2.2.3 <i>Résidus de bois</i>	8
2.2.4 <i>Résidus solides urbains</i>	8
2.3 PROCÉDÉS POUR LA SYNTHÈSE DU MÉTHANOL	11
2.3.1 <i>Généralités</i>	11
2.3.2 <i>Lit fixe</i>	13
2.3.3 <i>Réacteur à trois phases</i>	14
2.3.4 <i>Différences entre les procédés</i>	15
2.4 SÉLECTION DU PROCÉDÉ.....	16
3 SYSTÈME DE PRODUCTION DU MÉTHANOL.....	17
3.1 INTRODUCTION	17
3.2 DESCRIPTION DU SYSTÈME	17
3.3 CONCEPTION DU RÉACTEUR À TROIS PHASES	21
3.3.1 <i>Cinétique de la réaction</i>	23
3.3.2 <i>Diffusion dans une particule de catalyseur</i>	25
3.3.3 <i>Hydrodynamique</i>	27
3.3.4 <i>Dynamique des bulles</i>	28
3.3.5 <i>Vitesse superficielle</i>	31
3.3.6 <i>Vitesse spatiale</i>	32
3.3.7 <i>Hold up gazeux</i>	33
3.3.8 <i>Sélection de la métallurgie</i>	35
3.3.9 <i>Sélection des conditions de conception</i>	35
3.3.10 <i>Dimensionnement du réacteur à trois phases</i>	37
3.4 SYSTÈME DE CONDENSATION.....	38
3.5 SÉLECTION DU DISTRIBUTEUR.....	45
3.5.1 <i>Expériences avec les différents types de matériaux poreux</i>	46
3.5.2 <i>Sélection finale du distributeur</i>	51
3.6 CATALYSEUR	55
3.6.1 <i>Introduction</i>	55
3.6.2 <i>Quantité de catalyseur à utiliser</i>	56
3.7 SYSTÈME DE CHAUFFAGE.....	58
3.7.1 <i>Sélection du liquide caloporteur</i>	59
4 CONDITIONNEMENT DU CATALYSEUR.....	61
4.1 INTRODUCTION	61
4.2 RÉDUCTION DE LA TAILLE DU CATALYSEUR	61
4.3 ACTIVATION DU CATALYSEUR	63
4.4 RÉSULTATS DE L'ACTIVATION DU CATALYSEUR.....	66
4.4.1 <i>Essai du 27.01.05</i>	66
4.4.2 <i>Essai du 12.05.05</i>	67
4.4.3 <i>Essai du 31.05.05</i>	67

Table des matières

4.4.4	Essai du 22.07.05.....	67
4.4.5	Essai du 22.09.05.....	68
4.5	ÉTUDE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X	71
4.6	DISCUSSION DES RÉSULTATS DE L'ACTIVATION DU CATALYSEUR	74
5	PRODUCTION DE MÉTHANOL	80
5.1	ESSAIS DE PRODUCTION DU MÉTHANOL	80
5.2	PRODUCTION DU MÉTHANOL	82
5.2.1	Essai 27.01.05.....	82
5.2.2	Essai 12.05.05.....	83
5.2.3	Essai 31.05.05.....	84
5.2.4	Essai du 27.07.05.....	84
5.2.5	Essai du 22.09.05.....	85
5.3	RÉSULTATS DES ESSAIS	86
	CONCLUSIONS	92
	ANNEXE 1 PROCÉDÉ POUR LE BROYAGE DU CATALYSEUR	94
	ANNEXE 2 DÉTECTION ANALYTIQUÉ DU MÉTHANOL	97
	ANNEXE 3 TAILLE DES CRISTALLITES	100
	BIBLIOGRAPHIE.....	104

Liste des abréviations

g	Accélération gravitationnelle
c_p	Capacité calorifique
q	Charge calorifique / Débit volumétrique du fluide
h_i	Coefficient de transmission de la chaleur dans le tube droit
h_{ic}	Coefficient de transmission de la chaleur dans l'hélice
h_{io}	Coefficient de transmission de la chaleur dans l'hélice
h_o	Coefficient de transmission de la chaleur en dehors l'hélice
U	Coefficient global (de transfert de chaleur)
C_g	Concentration du gaz
C_s	Concentration du gaz à la surface du catalyseur
k_c	Conductivité thermique de la paroi du serpentin
k	Conductivité thermique du fluide
k'	Constant de la vitesse de réaction
Q	Débit du gaz (volumétrique)
M	Débit massique du fluide
Q_o	Débit standard du gaz
D_c	Diamètre de la colonne
D_e	Diamètre équivalent du serpentin (côté virole) de l'échangeur de chaleur
D_{H2}	Diamètre extérieur de l'hélice
B	Diamètre extérieur du cylindre intérieur
d_o	Diamètre extérieur du serpentin
D_{H1}	Diamètre intérieur de l'hélice
C	Diamètre intérieur du cylindre extérieur
D	Diamètre intérieur du serpentin
D_{max}	Diamètre maximal des bulles
$\overline{D_H}$	Diamètre moyenne de l'hélice
$\overline{d_b}$	Diamètre moyen maximal des bulles
d_s	Diamètre Sauter moyenne de bulles
Δt_c	Différence logarithmique moyenne des températures corrigées
Δt_{lm}	Différence moyenne des températures
D_e	Diffusivité du gaz dans le liquide
x	Épaisseur de la paroi du serpentin
j_H	Facteur de Colburn pour la transmission de la chaleur
ϕ	Facteur de réduction après la réduction du catalyseur
Y_i	Fraction molaire de i dans la phase gazeux
X_i	Fraction molaire de i dans la phase liquide
f	Fugacité partielle (bar)
H	Hauteur du cylindre
\mathcal{L}	Longueur de la particule
z	Longueur de la particule de catalyseur
L	Longueur nécessaire pour faire N tours de l'hélice
m_s	Masse du catalyseur dans le slurry
m_L	Masse du liquide dans le slurry
φ	Module de Thiële
N_{Pr}	Nombre de Prandtl
N_{Re}	Nombre de Reynolds

n	Nombre réel des tours du serpentin pour le service
N	Nombre théorique des tours du serpentin
W	Poids du catalyseur dans le réacteur
ρ	Poids spécifique du fluide
P	Pression
K	Ratio des coefficients de fugacité
r	Rayon moyen du serpentin
s_i	Site actif i du catalyseur
A_p	Surface de la particule
A_f	Superficie du tuyau (cross-sectional area of coil) du serpentin
A_a	Surface pour l'écoulement du fluide dans l'espace annulaire
A	Surface pour le transfert de chaleur
R_t	Taux d'encrassement (côte tube) de l'échangeur de chaleur
R_a	Taux d'encrassement (côte virole) de l'échangeur de chaleur
ε_g	Taux de rétention gazeux
$\varepsilon_{g,trans}$	Taux de rétention gazeux dans le régime de transition
$\varepsilon_{g, large}$	Taux de rétention gazeux des bulles larges
T	Température
σ	Tension superficielle du liquide
μ	Viscosité du fluide
μ_w	Viscosité du fluide à la température moyenne du fluide
r'	Vitesse de réaction par unité de poids du catalyseur $\text{mol kg}^{-1}\text{s}^{-1}$
u	Vitesse du fluide
U	Vitesse du gaz
U_{trans}	Vitesse du gaz dans le régime de transition
U_s	Vitesse du gaz dans le régime des bulles petites
G_s	Vitesse massique du fluide
S	Vitesse spatiale
V_R	Volume de réacteur
V_f	Volume disponible pour le écoulement du fluide dans l'espace annulaire
V_a	Volume de l'espace annulaire
V_c	Volume occupé par les n tours de l'hélice

Liste des tableaux

Tableau 1.1	Production mondiale de méthanol	5
Tableau 1.2	Demande mondiale de méthanol	5
Tableau 2.1	Composition du syngaz avec différentes conditions de gazéification	9
Tableau 2.2	Conditions d'opération des procédés d'obtention du méthanol	16
Tableau 3.1	Productivité du méthanol observé par Beenackers et coll, 1988.	25
Tableau 3.2	Données de calcul du module de Thiële	26
Tableau 3.3	Taille des bulles avec diverses corrélations	29
Tableau 3.4	Vitesse superficielle dans la plage d'opération du réacteur.....	31
Tableau 3.5	Vitesse spatiale dans la plage d'opération du réacteur	33
Tableau 3.6	Résultats théoriques du hold up avec différentes corrélations.	34
Tableau 3.7	Coté gaz.....	39
Tableau 3.8	Coté eau.....	39
Tableau 3.9	Coté gaz.....	40
Tableau 3.10	Coté eau.....	40
Tableau 3.11	Résultats méthode Ramachandra	41
Tableau 3.12	Résultats méthode \bar{U}	42
Tableau 3.13	Résultats obtenus avec la de méthode Ramachandra pour le condenseur	43
Tableau 3.14	Résultats obtenus avec la méthode \bar{U} pour le condenseur	44
Tableau 3.15	Caractéristiques des disques (matériaux poreux)	45
Tableau 3.16	Conditions d'opération	47
Tableau 3.17	Résultats des essais avec les matériaux poreux.....	48
Tableau 3.18	Résultats (disques Mott)	49
Tableau 3.19	Résultats (disques Refractom).....	50
Tableau 3.20	Classement des disques.....	51
Tableau 3.21	Épaisseur du distributeur 0.0625 pouces avec l'eau	52
Tableau 3.22	Épaisseur du distributeur 0.125 pouces avec l'eau	52
Tableau 3.23	Épaisseur du distributeur 0.0625 pouces avec l'huile.....	53
Tableau 3.24	Épaisseur du distributeur 0.125 pouces avec l'huile	53
Tableau 3.25	Charge du catalyseur dans le réacteur	56
Tableau 3.26	Lubriterm. Propriétés physiques	60
Tableau 4.1	Composition chimique type (moyenne).....	61
Tableau 4.2	Propriétés physiques (typiques).....	62
Tableau 4.3	Conditions d'opération pendant la réduction du catalyseur	69
Tableau 4.4	Conditions de chaque opération de réduction.....	71
Tableau 4.5	Analyses aux RX du catalyseur sans réduire.....	72
Tableau 4.7	Résultats des analyses élémentaires.....	73
Tableau 4.8	Production du méthanol après la réduction.....	75
Tableau 5.1	Dates, Essai identification et durée des tests.....	80
Tableau 5.2	Conditions d'opération d'essais	81
Tableau 5.3	Production de méthanol.....	85
Tableau 5.4	Vitesse spatiale dans les tests.....	86
Tableau 5.5	Composition et source de l'alimentation de l'essai du 22 .09. 2005	87
Tableau 5.6	Pourcentages du méthanol dans le condensât	87
Tableau 5.7	Résultats de l'essai du 22.09.2005	88
Tableau 5.8	Résultats de la simulation à l'équilibre, avec le logiciel HYSYS	88
Tableau 5.9	Taille des bulles et taux de rétention.....	90
Tableau 5.10	Pourcentages d'éthane,d'éthylène, de propane et de propylène dans le système	90

Liste des figures

Figure 2.1 Procédé de gazéification ENERKEM.....	10
Figure 3.1 PFD de la production du méthanol.....	19
Figure 3.2 Particule de catalyseur totalement entourée d'huile	20
Figure 3.3 Particule de catalyseur entourée du liquide et de vapeur d'huile	20
Figure 3.4 Profils de concentration dans une particule située dans un réacteur à trois phases.....	22
Figure 3.5 Effets de la vitesse du gaz et du diamètre de la colonne sur le régime hydrodynamique	29
Figure 3.6 Divers types de régimes hydrodynamiques.....	30
Figure 3.7 Variation du rendement en CH ₃ OH en fonction des températures et pression avec rapport molaire H ₂ /CO=2.....	36
Figure 3.8 Variation du rendement en CH ₃ OH en fonction des températures et pression avec composition typique de la gazéification chez Enerkem	37
Figure 3.9 Système pour la sélection du distributeur.....	47
Figure 3.10 SS 316 Foam	48
Figure 3.11 Disque Mott 1000-1.000-0.62-0.....	49
Figure 3.12 Disque Refractron AF15 51-9.....	50
Figure 3.13 Vitesse spatiale versus productivité	57
Figure 3.14 Système de chauffage ENERKEM TECHNOLOGIES	58
Figure 4.1 Analyse du catalyseur par RX,	70
Figure 4.2 Analyses RX du catalyseur 22.07.05.....	76
Figure 4.3 Analyse RX échantillon B 22.07.05	77
Figure 4.4 Analyse RX échantillon C 22.07.05	78
Figure 4.5 Analyse RX échantillon A 21.09.05	79
Figure 5.2 Pic du méthanol identifié par la lecture donné par le chromatographe....	86
Figure 5.1 Chromatogramme qui montre la présence du méthanol dans le condensât obtenu.....	91

1 Introduction

L'épuisement progressif au niveau mondial du pétrole [CAMPBELL, J.C. 1998] ouvre la voie pour l'utilisation de nouvelles ressources et de nouveaux procédés tout en minimisant les impacts sur l'environnement.

L'utilisation d'autres sources de carbone fossile que le pétrole ou le gaz naturel, requiert la transformation des ressources ayant en général, une nature chimique complexe, en combustible liquide susceptible de servir de carburant ou comme base pétrochimique. Le procédé de liquéfaction exige des quantités considérables d'hydrogène; il fournit un combustible liquide complexe et difficile à raffiner en produits utilisables. La gazéification des déchets conduit au contraire, à un mélange simple des gaz (CO , CO_2 , H_2) facilement utilisable et convertible par synthèse en produits tels que des alcools ou hydrocarbures. La production de carburants à partir des déchets représente, si elle peut être faite de façon rentable une solution au niveau mondial pour la gestion des déchets. La gazéification des déchets est une solution environnementalement intéressante car elle représente une alternative à l'enfouissement. Aussi le rendement énergétique obtenu par cette conversion peut être plus élevé que celui de l'incinération.

La production de gaz synthétique provenant des résidus solides urbains gazéifiés, permet non seulement de réduire la quantité des déchets enfouis mais aussi la production d'une molécule, le méthanol, qui peut être utilisée comme matière de base pour l'industrie chimique. Cette stratégie peut aider à la diminution des émissions de gaz à effet de serre (GES).

1.1 Production et consommation mondiale

Le méthanol est un « commodity ». Il est produit le plus souvent à partir du gaz naturel. Les tableaux 1.1 et 1.2 montrent les capacités de production au niveau mondiale et l'utilisation du méthanol.

La production du méthanol à partir de gaz de synthèse obtenu par la gazéification du charbon a été étudié visant son couplage avec la production d'électricité par voie de Integrated Gasification Combined Cycle (IGCC) [AIR PRODUCTS AND CHEMICALS 1998] Aussi, cette production est considéré comme un étape intermédiaire pour la production d'éther diméthylique [AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, 2001]

Réacteur à trois phases

Les réacteurs à trois phases ont un grand éventail d'applications dans l'industrie. Des réactions exothermiques gaz- liquide, spécialement celles qui sont hautement exothermiques, sont favorablement effectuées dans des réacteurs à trois phases, grâce à leur capacité thermique qui aide au maintien d'une température constante et uniforme. Ces réacteurs ont été appliqués notamment aux synthèses Fischer –Tropsch, MTG, Méthanol et Dimethyl Éther. La compréhension et l'amélioration des processus de transfert de matière et leur mise à l'échelle sont les difficultés fondamentales de ces réacteurs.

Le réacteur à trois phases, est une approche à considérer pour convertir en méthanol l'hydrogène et le monoxyde de carbone générés par la gazéification. Le procédé resultatnt est très flexible, grâce à sa capacité à gérer les variations de la composition du syngaz d'alimentation.

Le plus grand avantage des réacteurs tri-phasiques utilisés actuellement pour la production du méthanol, est leur capacité de traiter du syngaz riche en CO, sans l'enlèvement de CO₂, et ayant une relation $(H_2-CO_2)/(CO+CO_2)=2.1$ [AIR PRODUCTS AND CHEMICALS 1998]

Une autre caractéristique distinctive de ce type du réacteur est sa robustesse. Le réacteur à trois phases est conçu pour effectuer un chargement rapide du catalyseur. Il aussi est capable de bien gérer les actions de changements de débit et ceux d'arrêt/marche inattendus.

Le méthanol produit par ce procédé a une pureté plus haute que celui produit par les procédés actuels. [US DEPARTMENT OF ENERGY1992] La synthèse du méthanol en lit fixe, avec syngaz riche en H₂, donne un méthanol avec 2 à 4% d'eau en poids. Tandis que celui produit par le réacteur à trois phases contient typiquement 1% d'eau en poids. [AIR PRODUCTS AND CHEMICALS 1998 b]

C'est à partir des avantages mentionnés ci-dessus que le réacteur à trois phases a été choisi pour la synthèse à partir de syngaz dérivé de résidus urbains. Les objectifs suivants ont été à la base de cette étude :

1. La conception d'un réacteur à trois phases pour la production du méthanol avec du syngaz produit lors de la gazéification des déchets.
2. L'installation et l'opération du réacteur
3. L'obtention de données pour la production du méthanol en utilisant un syngaz simulé à partir de gaz de bonbonnes.
4. L'obtention de données avec le vrai syngaz dérivé des déchets.
5. Une évaluation de la faisabilité du procédé :
Déchets → syngaz → méthanol

1.2 Description des étapes suivies

1. Recherche bibliographique d'informations relatives à la production du méthanol (procédés utilisés, conditions d'opération et types de catalyseurs utilisés). Cette recherche est décrite au chapitre 2 de cet ouvrage.
2. Au chapitre 3, la conception du système de production du méthanol est présentée (les paramètres de la conception du réacteur à trois phases, conception de l'équipement de condensation, choix de la plaque de diffusion du gaz, le système de chauffage et le liquide caloporteur).
3. Par la suite, le chapitre 4 décrit le processus suivi pour l'activation du catalyseur
4. Les résultats de la production de méthanol sont présentés au chapitre 5
5. Conclusions sur le travail effectué et son potentiel.

Tableau 1.1 Production mondiale de méthanol

-000- Tonnes métriques

STOCK	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006*	2007*
CAPACITÉ POTENTIELLE	34863	35091	36012	35182	35522	35680	38617	40692	39944	40910
PRODUCTION	26705	28033	29120	29065	29281	30427	31016	31774	31885	32196
CAPACITÉ EXCÉDENTAIRE	8158	7058	6892	6117	6241	5253	7601	8918	8059	8714
NIVEAU D'ACTIVITÉ	77%	80%	81%	83%	82%	85%	80%	78%	80%	79%

* Estimations

Tableau 1.2 Demande mondiale de méthanol

-000- Tonnes métriques

UTILISATION	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006*	2007*
FORMALDÉHYDE	9712	10173	10408	10018	10463	11000	11390	11708	12029	12386
MTBE (Methyl Tert-Butyl Ether)	7507	7696	8124	8266	7531	7506	7428	7197	6598	6207
ACIDE ACÉTIQUE	2331	2695	2840	2793	3027	3339	3374	3649	3735	3826
DMT	584	584	579	588	588	590	590	603	618	632
MMA	734	774	792	829	845	892	923	979	1004	1030
GAZ/COMBUSTIBLES	776	854	888	830	844	859	867	896	946	988
SOLVANTS	1066	1101	1147	1209	1245	1285	1313	1342	1379	1411
AUTRES	3995	4156	4342	4532	4738	4956	5131	5401	5577	5716
DEMANDE TOTALE	26705	28033	29120	29065	29281	30427	31016	31774	31885	32196

* Estimations

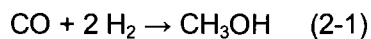
2 Synthèse du Méthanol

2.1 Introduction

La distillation ou pyrolyse du bois, jadis filière de production universelle du méthanol, a été abandonnée depuis longtemps comme méthode de production industrielle. Les synthèses modernes, partent toutes d'un mélange d'hydrogène et d'oxyde de carbone et parfois d'anhydride carbonique : il s'agit de gaz de synthèse.

Les nombreux travaux sur l'optimisation des conditions de synthèse du méthanol conduisent à utiliser, de préférence à des températures et pressions modérées, un mélange $\text{CO} + \text{H}_2$, avec dans la pratique, un rapport molaire H_2/CO supérieur à 2 qui est le ratio stoechiométrique. Un excès de H_2 se traduit par une action favorable sur le rendement et la qualité du méthanol obtenu.

La réaction stoechiométrie est la suivante :



Pour la production du mélange CO/H_2 , des nombreuses matières premières ont été envisagées et utilisées.

2.2 Matières premières pour la production du syngaz

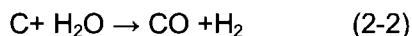
2.2.1 Gaz naturel

Le gaz naturel constitue la matière première la plus souvent utilisée dans la synthèse du méthanol. La production du gaz de synthèse à partir de méthane s'est d'abord développée dans les années 1930 en récupérant les gaz de fours à coke. Par la suite, avec les découvertes de gisements de gaz naturel, ce dernier, du fait de sa plus grande facilité d'emploi et de son prix avantageux, est devenu la matière première la plus utilisée. [DUMON R. ET COLL, 1978]

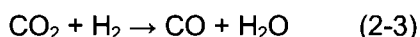
2.2.2 Charbon

La gazéification apparaît comme un moyen essentiel de favoriser le « retour » du charbon dans les industries énergétiques et chimiques à l'heure actuelle.

La réaction principale, et la plus utile, correspond à la production de « gaz à l'eau ». En effet, à haute température (>850 °C) le charbon avec de la vapeur d'eau est converti en un mélange d'hydrogène et d'oxyde de carbone :



Cette réaction de forte endothermicité nécessite un apport de chaleur, assuré par une combustion partielle du charbon. D'autres réactions qui ont aussi lieu avec (2-2) sont les suivantes:



Les réactions prédominantes dépendront des conditions classiques régnant lors de l'opération de gazéification (température, pressions partielles, temps de séjour, etc.)

L'essentiel, pour la production de gaz de synthèse, est d'obtenir un mélange gazeux ayant du CO et du H₂ aisément purifiable.

2.2.3 Résidus de bois

La gazéification du bois est précédée de la décomposition thermique ou pyrolyse. Elle aboutit essentiellement à des produits gazeux car le régime partiellement oxydant de la gazéification converti les intermédiaires pyrolytiques en molécules gazeuses simples.

Pour la synthèse du méthanol il faut que les conditions de l'oxydation partielle soient telles que le syngaz obtenu contienne de quantités significatives d'oxyde de carbone et d'hydrogène. La gazéification du bois peut se faire à des températures plus faibles que celles utilisées par le charbon.

2.2.4 Résidus solides urbains

Les déchets municipaux, sont essentiellement les résidus issus de la consommation. Ils représentent une matière première bon marché pour la production d'électricité mais aussi pour la production du méthanol, si le gaz synthétique peut être conditionné à des niveaux de pureté compatibles avec le catalyseur requis pour la synthèse.

La gazéification des déchets peut être faite sous des différentes conditions d'opération :

- La gazéification avec de l'air qui est le procédé plus utilisé, grâce à son coût faible, sa simplicité et sa fiabilité. Le désavantage est la faible valeur calorifique du gaz produit à cause de la dilution imposée par le N_2 .
- La gazéification avec de l'oxygène donne comme résultat un gaz de synthèse avec une valeur calorifique plus haute. Ses désavantages sont le coût, à cause de l'oxygène, ainsi que les contraintes causées par l'injection de l'oxygène dans le gazogène.

Pour illustrer les caractéristiques du syngaz, le tableau 2.1 montré la composition du gaz arrive avec des résidus solides urbaines triés. Les tests expérimentaux (à l'échelle pilotée) effectués par Enerkem Technologies furent en 2003-2006.

Tableau 2.1 Composition du syngaz avec différentes conditions de gazéification

Composition du syngaz (% vol, basse réelle)			
Composé	Gazéification avec air (mesuré)	Gazéification avec air enrichi (40%O ₂ , 60%N ₂) Simulé	Reformage du syngaz avec air enrichi Simulé
N ₂	54,0	24,2	17,5
Ar	1,3	1,8	0,3
H ₂	11,7	18,5	40,7
CO	12,3	20,3	20,3
CO ₂	13,3	26	20,2
CH ₄	4,3	4,9	1
C ₂ H ₄	1,6	2	0
C ₂ H ₆	0,5	0,7	0
C ₃ H ₆	0,3	0,6	0
C ₃ H ₈	0,1	0,2	0
C _x H _y	0,6	0,8	0
Total	100	100	100

ENERKEM a développé un procédé pour la conversion des Résidus Solides Urbains (RSU) triés en gaz synthétique.

Les déchets sont triés pour récupérer les recyclables (métaux, verre, papier, carton). Ensuite l'on procède à un séchage, bio ou thermo. Le résultat est un « fluf » qui peut être granulé (pour stocker, et manipulation) ou directement alimenté au gazogène.

La gazéification des déchets se ressemble à celles du charbon et du bois, mais il faut tenir compte que la matière de première départ n'a pas une composition uniforme et le tri et le séchage doivent être faits visant à uniformiser le « fluf » en composition, texture et dimensions.

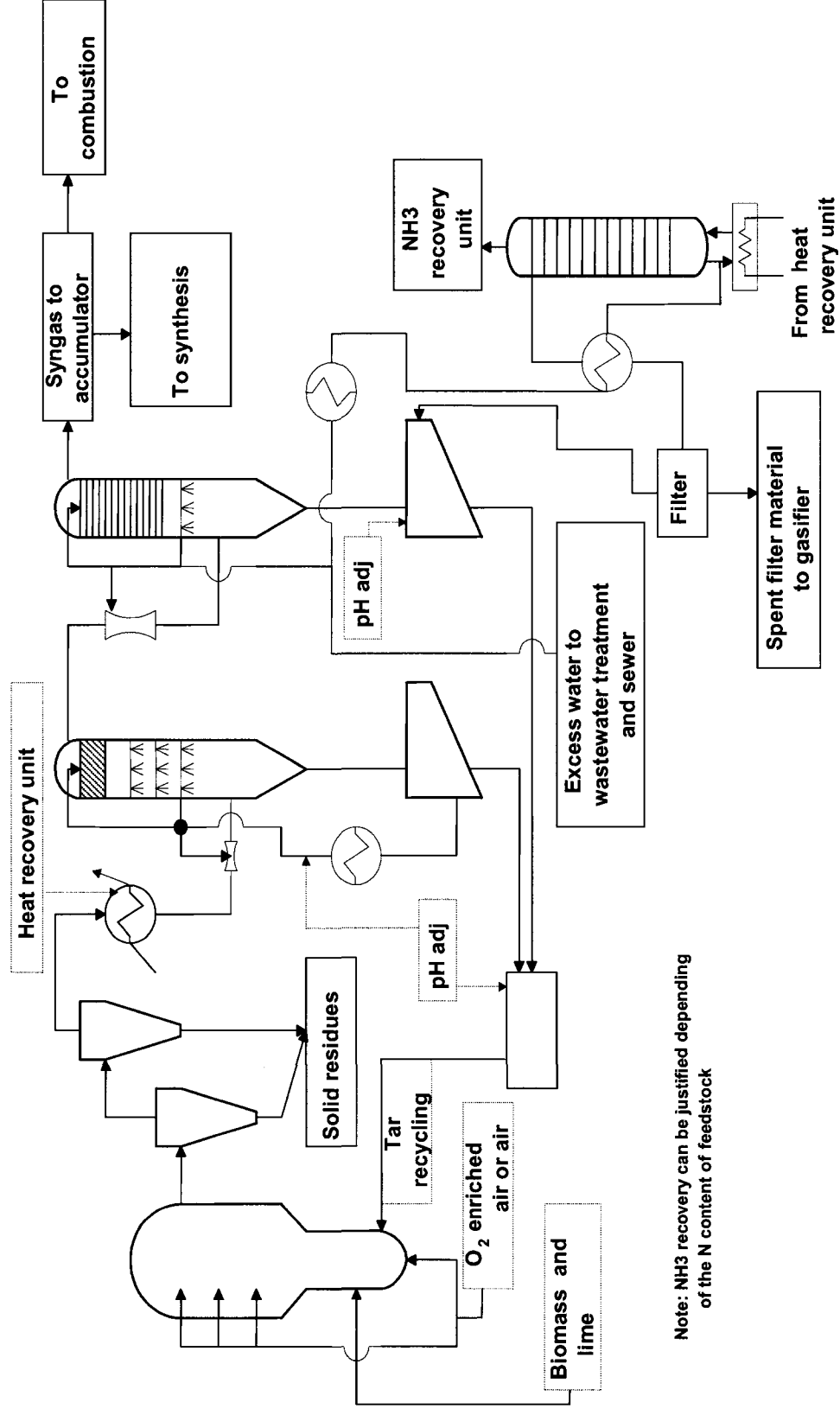


Figure 2.1 Procédé générique de gazéification ENERKEM : diagram d'écoulement

La figure 2.1 montre le procédé Enerkem pour la production du syngaz. Lorsque on vise la production du méthanol, le mélange gazeux devra de posséder, idéalement, un ratio H_2 / CO égal à 2, ce qui implique l'addition d'un système de reformage à la boucle de conditionnement tel que montré à la troisième colonne du tableau 2.1.

2.3 Procédés pour la synthèse du méthanol

2.3.1 Généralités

Le premier procédé pour synthétiser le méthanol par hydrogénation de l'oxyde de carbone a été conçu par Paul Sabatier [DUMON, R et coll, 1984]. Puis Partart adapte le procédé Haber développé pour l'ammoniaque à la production du méthanol à des conditions sous 200 bar et 300 à 600 °C.

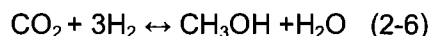
C'est à partir de 1920 que Badische Anilin und Soda Fabrik (B.A.S.F.) a réalisé les premières synthèses industrielles de méthanol sous 300 bars et autour 350 °C. Le prix de revient a été réduit de 50 % par rapport à celui du méthanol obtenu par la distillation du bois.

Dans la synthèse, la formation de méthanol est en compétition avec d'autres réactions possibles entre l'hydrogène et les oxydes de carbone. Des catalyseurs sélectifs à base de chrome et de zinc ont ainsi été développés. La synthèse du méthanol exige également l'évacuation de quantités significatives de chaleur car la réaction de synthèse est exothermique.

Les premiers procédés dits à basse pression sont apparus à partir de 1960 [DUMON R ET COLL, 1978] avec des catalyseurs à base de cuivre, pouvant opérer nettement en dessous de 300 °C. La pression de travail a été aussi diminuée 50 bar au lieu de 300 bar. Grâce à ces développements, l'installation des unités de 1000 à 2000 t/jour ont été économiquement possibles. Au-delà de 2000 t/jour, l'effet d'échelle est peu sensible.

C'est le choix des catalyseurs qui est déterminant de la sélectivité lors de la production de méthanol. Un excès d'hydrogène est nécessaire pour tenir compte de la présence de CO₂, des réactions secondaires et des purges. Un excès d'hydrogène supprime une bonne partie des réactions parasites. Il faut éviter la réaction inverse de reformage (ou méthanisation) pour cela la température ne doit jamais dépasser 450 °C. Avec les catalyseurs à base de cuivre à ≤ 260 °C, la méthanisation ne se produit pratiquement pas.

Il y a toujours du gaz carbonique dans le mélange de syngaz, et son influence n'est pas défavorable, car une partie du CO₂ peut être aussi convertie en méthanol.



Selon [AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, 1984] le ratio important à considérer n'est pas le ratio stœchiométrique $\frac{H_2}{2CO} \geq 1$ mais plutôt :

$$\frac{H_2}{2CO + 3CO_2} \geq 1 \quad (2-7)$$

L'inconvénient de la présence du gaz carbonique est qu'il a besoin de plus d'hydrogène que l'oxyde de carbone pour une même production du méthanol. En conséquence il faut consommer plus d'énergie pour la compression. Le taux de conversion à l'équilibre est plus faible et la production d'eau est plus grande, ce qui augmente la charge de l'unité de distillation qui permet la récupération du méthanol.

L'avantage du gaz carbonique est que la chaleur de réaction est plus faible, et par conséquence, la température dans le réacteur est plus homogène. Dans le cas de la synthèse à basse pression, une présence de CO₂ augmente la durée de vie des catalyseurs à base de cuivre. [DUMON R ET COLL, 1978]

Conditions d'opération

Dans la synthèse du méthanol, la production est favorisée du point de vue thermodynamique par de basses températures et des hautes pressions. La synthèse autour de 50 bar s'est avérée avantageuse, parce que les compresseurs centrifuges (possibles à ces pressures) ont un meilleur rendement, que des compresseurs d'autres types.

Il y a quand même deux désavantages avec les procédés à pression réduite :

- Le taux de recyclage des gaz non convertis est plus grand (puisque la concentration en méthanol est plus faible en sortie du réacteur)
- Les gaz doivent être mieux désulfurés puisque les catalyseurs à base de cuivre utilisés universellement dans les procédés à basse pression, sont sensibles au soufre.

Cependant, l'énergie dépensée pour la compression est supérieure à celle dépensée pour le recyclage et l'avantage des procédés à basse pression est décisif en ce qui concerne l'énergie totale dépensée et les investissements. Les frais d'entretien à basse pression et plus faible température sont aussi notablement réduits et la formation de fer carbonyle est limitée. De plus, le méthanol obtenu contient moins d'impuretés.

2.3.2 Lit fixe

Pour la production du méthanol le procédé généralement utilisé, est un réacteur à lit fixe. La technologie la plus souvent utilisée est dénommée multitubulaire. Le catalyseur est, dans ce cas, contenu dans de nombreux tubes placés en parallèle et baignant dans un fluide qui assure l'échange thermique, habituellement de l'eau. [TRAMBOUZE, P. 2002]

Procédé ICI

Ce procédé opère à 50-70 bars et à une température de 250-270 °C avec un refroidissement par l'injection de syngaz froid entre les couches de catalyseur.

La configuration du réacteur a été conçue pour permettre un rapide remplacement du catalyseur et une faible perte de charge. Il y a un grand nombre de distributeurs de gaz de refroidissement en parallèle dans chaque couche de catalyseur.

Procédé Lurgi

Le procédé opère entre 240 et 265 °C avec une pression de 40 –55 bars dans un réacteur isotherme tubulaire. Le fluide thermique circulant autour des tubes de réaction est de l'eau qui se vaporise et élimine la chaleur.

Le syngaz est préchauffé avant d'entrer dans le réacteur. La température est contrôlée avec la pression de vapeur produite dans le réacteur et le débit d'eau. De cette manière les variations de température sont facilement perçues et corrigées, facilitant ainsi son opération.

2.3.3 Réacteur à trois phases

Un réacteur à lit fluidisé a normalement des grains de catalyseur sous forme de fines particules. Elles sont maintenues en suspension agitée par un courant ascendant de gaz réactionnel. [TROMBOUZE, P, 2002]

Le procédé dit de « réacteur à trois phases » est composé d'une virole (i.e. la colonne) cylindrique dans laquelle sont contenu le liquide thermique et les particules de catalyseur. Le gaz est injecté à la base de la colonne au moyen d'un distributeur et forme des bulles. Le liquide est la phase continue dans la colonne. Ces « colonnes à bulles » agitent les solides en suspension. Elles ont des dimensions caractéristiques inférieures à 0.2mm.

Pendant les années 1970 la synthèse du méthanol en phase liquide a été étudiée par plusieurs groupes dont Chem-Systems et FluorDaniels aux États Unis par exemple, dont l'objectif était d'utiliser le gaz riche en CO obtenu lors de la gazéification du charbon.

La phase liqui sert à enlever la chaleur produite par la réaction et prévient la formation de points chauds et la désactivation du catalyseur.

2.3.4 Différences entre les procédés

Le réacteur à trois phases pour la production du méthanol a fait l'objet de travaux d'une étude approfondis par Air Products and Chemicals dans leur unité pilote à Laporte (Texas).

Les compositions considérées pour l'alimentation du réacteur sont les suivantes :

- « Gaz Balance » : Gaz représentatif de celui obtenu lors de la gazéification du charbon dans un gazogène du type Texaco, avec conversion (« shift »), suivie d'enlèvement du CO_2
- Gaz riche en CO mais sans balancer : Obtenue dans un gazogène du type Texaco, mais sans « shift » ni enlèvement du CO_2 .

Le réacteur à trois phases peut traiter le syngaz avec des proportions variables de H_2 et CO. Cette technologie aussi permet d'atteindre une haute conversion par passe.

Une pression d'opération élevée favorise l'équilibre de la réaction du méthanol. Pour cette raison le procédé a été développé pour travailler à une pression relativement haute 75 atm (1000 psig), mais à cause des contraintes des équipements utilisés, la pression est restée à 65 atm (≈ 900 psig), pression qui est près de celle utilisée dans les procédés ICI et Lurgi.

Le catalyseur utilisé dans les trois procédés est des oxydes de cuivre et de zinc sur alumina. La concentration de chacun des composants varie selon le fournisseur.

Tableau 2.2 Conditions d'opération des procédés d'obtention du méthanol

Procédé	ICI	Lurgi	Chem Systems / APC
Syngaz	Gaz naturel	Gaz naturel	Gazéification du charbon
Température C	250-270	240-265	240
Pression (bars)	50-70	40-55	60-65
Type de réacteur	Adiabatique	Iso thermique	Trois phases

2.4 Sélection du procédé

Pour notre étude de production du méthanol effectué chez L'unité pilote d'Enerkem, le syngaz a été d'abord préparé à partir de bonbonnes, et ensuite produit par gazéification des résidus solides urbains triés.

L'utilisation de gaz de synthèse provenant de la gazéification des déchets municipaux trié a des contaminants fait que le réacteur à trois phases soit le choix à faire, car d'un côté le réacteur semble pouvoir accommoder des fluctuations dans la composition du syngaz, maintenir son isothermicité; permet aussi, l'introduction d'huile thermique sans arrêter le système.

Le syngaz produit à partir des résidus urbains triés (100-200 kg/h dont traités dans l'unité pilote) est conditionné par: (a) un système d'enlèvement des particules; (b) un lavage caustique; (c) un lavage à pH neutre; et (d) filtré. Il est ensuite envoyé dans un réservoir ayant un temps nominal de séjour d'environ 1 min, avant d'être comprimée.

Le gaz de synthèse ainsi conditionné à toujours des contaminants : (i) des petites particules, typiquement $\leq 10 \text{ mg/R m}^3$; R était à 25°C et 1 atm; (ii) de goudron, $\leq 20 \text{ mg/Rm}^3$.

Un réacteur à trois phases a comme attrait, la solubilisation du goudron (si le fluide thermique est choisi convenablement) et la dispersion des petites particules, qui pourraient interférer avec la performance du catalyseur. Pour ces raisons notre choix est pour ce type du réacteur.

3 Système de production du méthanol

3.1 Introduction

Le système global de production du méthanol est composé de trois sous-systèmes :

- Chauffage de syngaz
- Réacteur à trois phases
- Refroidissement du syngaz et condensation du méthanol

La figure 3.1 montre le schéma du procédé

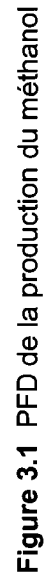
3.2 Description du système

Le système a été conçu pour pouvoir travailler avec des gaz « simulés » et avec du syngaz produit par gazéification. Dans le premier cas le mélange des gaz industriels à partir de bonbonnes de H_2 , N_2 , CO et CO_2 a été utilisé. Le mélange simule la composition du syngaz. Les bonbonnes sont alignées pour alimenter un « static mixer » qui a une capacité de 10 L, et c'est équipé d'une série de grilles de taille de mesh égale à 10 (2mm). La pression d'opération est de 6.8 atm (100 psi). Le gaz sortant du « static mixer » est envoyé, par tuyauterie pressurisée, au système de compression qui possède à l'entrée deux filtres, le premier est composé de charbon activé et drierite ($CaSO_4$) et le deuxième est un « spark air / gas filter » pour enlever des solides (des fines particules) et liquides (petites gouttelettes). Le gaz est ensuite accumulé dans un réservoir tampon de 58 L de capacité avant d'être envoyé au compresseur. Le gaz est ensuite comprimé à une pression de 61 atm (900 psi) par un compresseur Comp Air Reavell, modèle VHP15. Le syngaz comprimé est acheminé vers un filtre à haute pression pour éliminer l'huile lubrifiant du compresseur ayant pu être portée par le gaz. Le syngaz est alors chauffé en deux étapes : un bain de sel de 4 KW de puissance, suivi d'un système de chauffage à l'huile thermique.

Le chauffage à l'huile thermique consiste d'un serpentin de 0.5 m (20 pouces) de longueur et 0.07 m (3 in) de diamètre interne, immergé dans le fluide caloporteur du système de chauffage. Le fluide caloporteur est utilisé pour chauffer le réacteur à trois phases, par circulation du fluide dans la chemise du réacteur. Les autres composantes du système de chauffage sont : le réservoir d'huile caloporteur qui a une capacité de 3.27 Litres, la pompe pour l'huile thermique (SIHI modèle ZTN 3213) et deux éléments chauffants de 3 et 6 KW de puissance.

Une fois le syngaz chauffé, il entre dans le réacteur à trois phases par le bas du réacteur où il se mélange avec le slurry composé du catalyseur en suspension dans l'huile Drakeol 9. Le gaz se dissout dans l'huile suivant les règles de solubilité, entre en contact avec le catalyseur et les espèces adsorbées réagissent pour former du méthanol. La chaleur de la réaction dégagée est dissipée par le slurry. Le méthanol formé diffuse à travers le mélange liquide, il se sépare du mélange et sort du réacteur sous forme de vapeur mélangée avec le syngaz qui n'a pas réagi. Le gaz contenant le méthanol est refroidi dans un échangeur de chaleur du type serpentin de 6 m (20 ft) de longueur et 0.635 cm (1/4 pouces) de diamètre intérieur. Le méthanol est condensé et finalement récupéré dans un réservoir d'une capacité de 2 L. Le gaz non condensé sort vers le système de oxydation thermique pour assurer sa destruction.

Les hypothèses de travail sont : (1) que le catalyseur est bien mouillé par l'huile; (2) que la phase gazeuse et la phase liquide sont en équilibre thermodynamique, et la concentration des gaz dans le liquide est uniforme jusqu' à la surface des particules du catalyseur. Ceci est illustré dans la figure 3.2. La première hypothèse est cependant questionable, car il y a évaporation d'huile thermique dans le système pendant la synthèse du méthanol. La situation créée par ce phénomène est qu'une partie de la surface des particules du catalyseur ne soit pas utilisée pendant la synthèse. Dans ces conditions, la quantité totale de « catalyseur actif » pendant la production du méthanol est inférieure à celle de « catalyseur chargé ». En conséquence, la productivité du système sera réduite. La figure 3.3 schématise le processus de ce mécanisme.



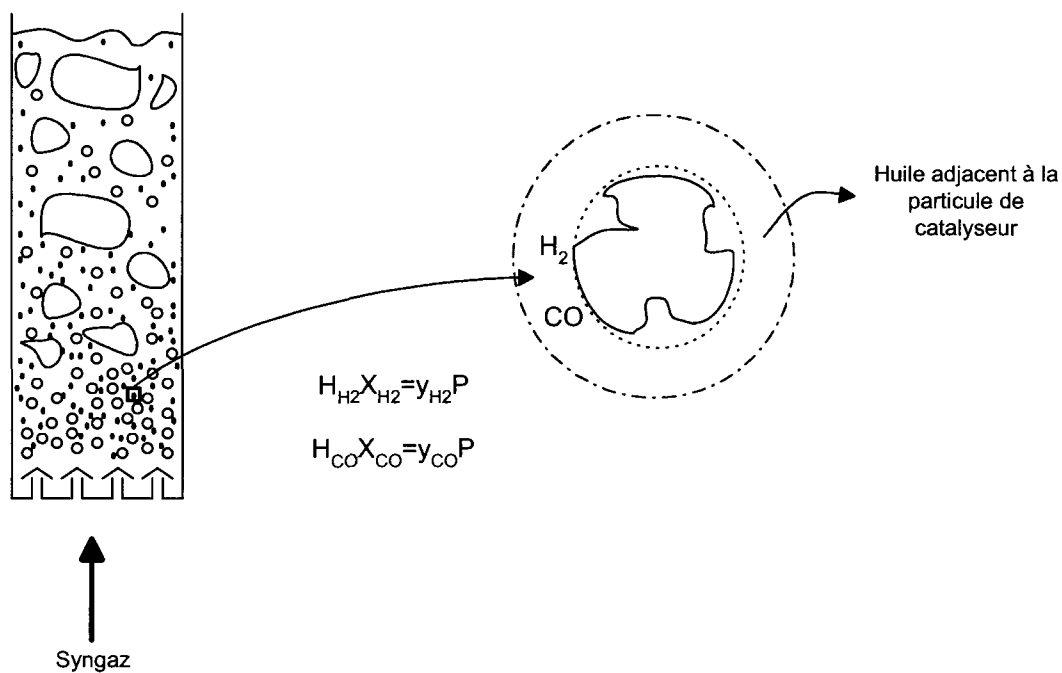


Figure 3.2 Particule de catalyseur totalement entourée d'huile

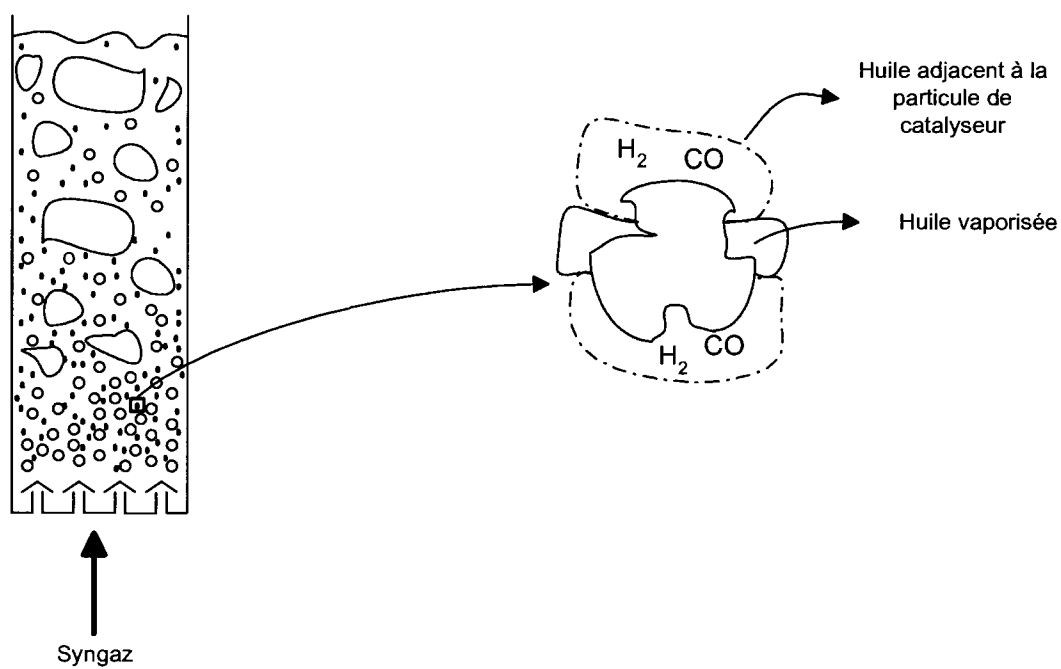


Figure 3.3 Particule de catalyseur entourée du liquide et de vapeur d'huile

3.3 Conception du réacteur à trois phases

Trois phases co-existent dans le réacteur en même temps :

- Liquide (huile caloporteuse)
- Solide (catalyseur)
- Gaz (vapeurs provenant du liquide+gaz de synthèse+méthanol et gaz produits)

La modélisation des interactions entre les trois phases est plus complexe que s'il s'agit seulement de modéliser les interactions biphasiques. Il y a à la fois le transfert de masse et de chaleur entre les phases. À ceci, il faut ajouter la possible formation de vapeur par évaporation d'une partie de l'huile à cause de la température du réacteur. La vapeur de l'huile peut être entraînée avec le gaz de synthèse et méthanol en phase vapeur. Cet effet est évité partiellement par la distillation d'huile avant de son utilisation dans le réacteur à trois phases.

Dans ce type des réacteurs, les particules tendent à se déplacer avec le liquide, qui lui-même se meut avec les bulles du gaz introduit. Le transfert de matière est limité par la diffusivité des gaz solubilisés dans le liquide. Par exemple la diffusivité du gaz dans un liquide est de l'ordre de $1 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$, tandis que la diffusivité entre gaz est de l'ordre de $1 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$. Cependant, le coefficient de transfert de chaleur est élevé, dû à la haute conductivité thermique des liquides. Ce coefficient de transfert de chaleur est de l'ordre de $1000 \text{ W/m}^2/\text{K}$, dans le cas des réacteurs à trois phases [KRISHNA R, 1999]. Cela signifie que les particules et le liquide ont essentiellement la même température.

Le régime fluidodynamique de la phase liquide + particules dans le réacteur peut être considéré comme bien mélangé, mais du fait que les bulles traversent le liquide sans revenir en arrière («no backmixing»), les concentrations du H_2 et de CO dans la phase gazeuse change avec la hauteur. Pour cette raison la vitesse de réaction varie avec la position verticale dans le réacteur.

Pour un point local dans le réacteur, la séquence de la réaction est la suivante :

1. Transfert de matière du centre de la bulle de gaz à l'interface gaz-liquide.
2. Transfert de matière de l'interface à la phase liquide.
3. Mélange et diffusion dans la phase liquide.
4. Transfert de matière à la surface du catalyseur.
5. Réaction sur la surface externe et interne du catalyseur.
6. Cheminement inverse des produits vers les bulles de gaz.

Dans la pratique, les résistances de transport ne sont pas toutes importantes. Le transfert de matière entre les interfaces, gaz-liquide et liquide-catalyseur sont les plus importantes, c'est à dire, que la réaction est limitée par la diffusion des réactifs vers les grains de catalyseur. Ceci est dû au fait que les catalyseurs ont une faible surface spécifique concentrée en surface externe.

La figure 3.4 montre de façon générale la séquence décrite ci –dessus

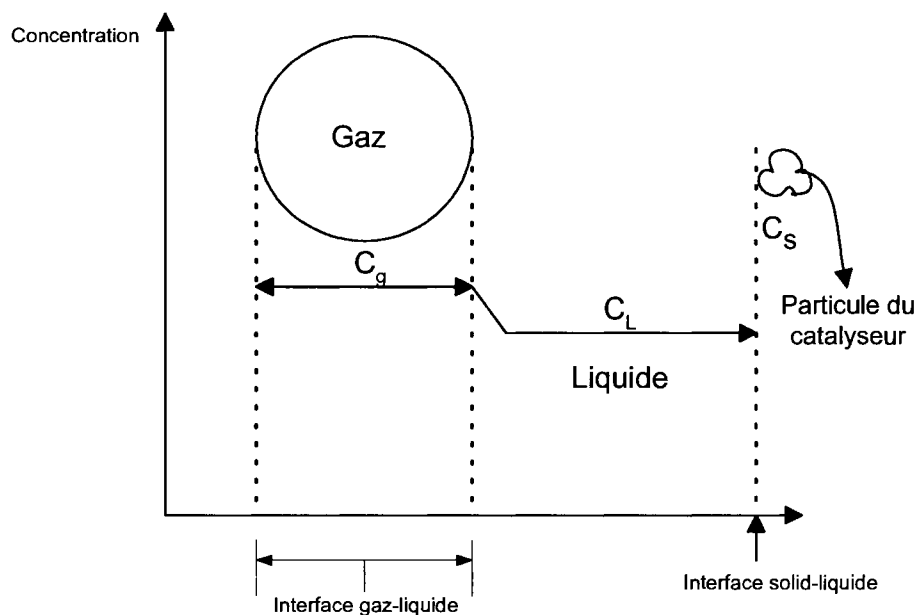


Figure 3.4 Profils de concentration dans une particule située dans un réacteur à trois phases

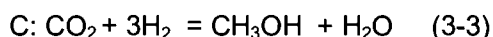
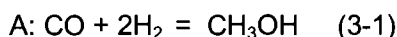
3.3.1 Cinétique de la réaction

Pour mieux comprendre la production du méthanol, il faut connaître le parcours de la réaction sur les sites du catalyseur.

Dans la littérature deux mécanismes sont proposés pour la formation du méthanol : via le monoxyde de carbone, et via le dioxyde de carbone ou via tous les deux. La manière la plus complète d'écrire le schéma de la réaction est d'inclure les deux chemins

[A.C.M BEENACKERS et coll.1986]. La réaction de formation de l'eau doit être incluse.

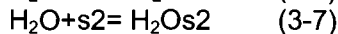
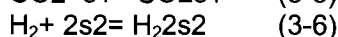
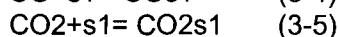
Ce processus est bien connu pour les catalyseurs avec Cu-Zn. Les trois réactions stoechiométriques suivantes constituent la base du processus cinétique.



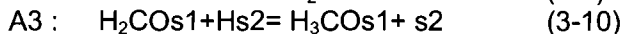
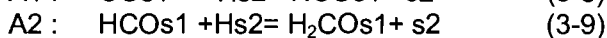
La réaction (3-3) est la somme des autres deux mais peut, aussi être une réaction en soi par voie d'étapes élémentaires distinctes à celles de 3-1 et 3-2. Dans la description de la cinétique le mécanisme de Langmuir-Hinselwood pour l'adsorption par deux sites est supposée. Dans le site 1 (s1), le CO et CO₂ sont en compétition, tandis que dans le site 2 (s2), la compétition est entre l'hydrogène et l'eau. L'adsorption du méthanol est négligeable.

Les réactions élémentaires sont :

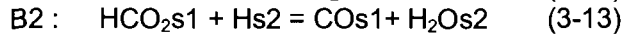
Adsorption



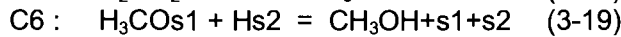
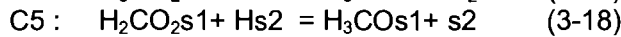
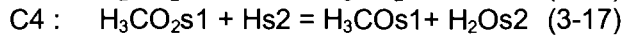
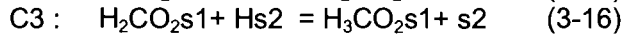
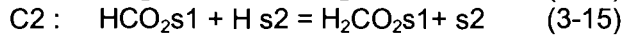
Reaction A



Reaction B



Reaction C



En supposant que le nombre total des sites 1 et 2 par unité de masse du catalyseur est constant, et leur occupation par des intermédiaires réactionnels est négligeable; les équations suivantes sont obtenues :

$$C_{s1\text{tot}} = C_{s1} + C_{\text{COs1}} + C_{\text{CO}_2\text{s1}} \quad (3-20)$$

$$C_{s2\text{tot}} = C_{s2} + C_{\text{Hs2}} + C_{\text{H}_2\text{Os2}} \quad (3-21)$$

Les expressions cinétiques sont obtenues facilement lorsque une des étapes est considérée et les autres étapes élémentaires sont considérées à l'équilibre. En supposant que les étapes d'adsorption et de désorption sont à l'équilibre, il y a 48 combinaisons possibles des expressions cinétiques.

Après avoir fait des essais pour confirmer le modèle cinétique, BEENACKERS et coll., proposent les expressions cinétiques de suivantes:

$$r_{\text{CH}_3\text{OH},A3} = \frac{k_{ps,A3} K_{\text{CO}} (f_{\text{CO}} f_{\text{CO}}^{3/2} - f_{\text{CH}_3\text{OH}} / f_{\text{H}_2}^{1/2} K_{p1}^0)}{(1 + K_{\text{CO}} f_{\text{CO}} + K_{\text{CO}_2} f_{\text{CO}_2}) (f_{\text{H}_2}^{1/2} + f_{\text{H}_2\text{O}} K_{\text{H}_2\text{O}} / K_{\text{H}_2}^{1/2})} \quad (3-22)$$

$$r_{\text{H}_2\text{O},B2} = \frac{k_{ps,B2} K_{\text{CO}_2} (f_{\text{CO}_2} f_{\text{H}_2} - f_{\text{H}_2\text{O}} f_{\text{CO}} / K_{p2}^0)}{(1 + K_{\text{CO}} f_{\text{CO}} + K_{\text{CO}_2} f_{\text{CO}_2}) (f_{\text{H}_2}^{1/2} + f_{\text{H}_2\text{O}} K_{\text{H}_2\text{O}} / K_{\text{H}_2}^{1/2})} \quad (3-23)$$

$$r_{\text{CH}_3\text{OH},C3} = r_{\text{H}_2\text{O},C3} = \frac{k_{ps,C3} K_{\text{CO}_2} (f_{\text{CO}_2} f_{\text{H}_2}^{3/2} - f_{\text{CH}_3\text{OH}} f_{\text{H}_2\text{O}} / f_{\text{H}_2}^{3/2} K_{p3}^0)}{(1 + K_{\text{CO}} f_{\text{CO}} + K_{\text{CO}_2} f_{\text{CO}_2}) (f_{\text{H}_2}^{1/2} + f_{\text{H}_2\text{O}} K_{\text{H}_2\text{O}} / K_{\text{H}_2}^{1/2})} \quad (3-24)$$

Après un ensemble exhaustif d'expériences cinétiques, Beenackers et coll., arrivèrent au résultat que la synthèse du méthanol à trois phases peut être décrite avec le même modèle cinétique qui est utilisé pour la synthèse à deux phases. [BEENACKERS, A. et coll, 1988]

Les productivités observées avec ce modèle sont les suivantes:

Référence	Conditions d'opération	Productivité (gmol CH ₃ OH/kg cat. h)
A. Beenackers	P=20 bar, T= 226 C, y _{H₂} =0.8 y _{CO} =0.15	64.8-72*10 ³

Tableau 3.1 Productivité du méthanol observé par Beenackers et coll, 1988.

3.3.2 Diffusion dans une particule de catalyseur

Dans la pratique, les conditions de diffusion ont habituellement un rôle principal. Beaucoup d'attention a été voué aux contraintes diffusionnelles intraparticule. Le critère de Thiele est utilisé pour décrire ces effets quantitativement. [TRAMBOUZE P, 2002]

Considérons d'abord une réaction isotherme dans une particule de catalyseur poreux uniformément imprégnée en absence de résistance externe. Soit r_s , la vitesse de la réaction rapportée à l'unité de volume de particule, mais estimée dans les conditions qui règnent à l'intérieur du fluide en contact avec la surface externe et ayant une concentration C_s de réactif. En régime chimique, la concentration du réactif en phase fluide est la même que la concentration à la surface, $C_g = C_s$ partout. Le débit maximum de transformation chimique dans la particule est donc $r_s V_p$. Supposons maintenant que la diffusion interne devienne limitante. Il faut comparer le débit avec le flux de diffusion qui pénètre dans la particule en présence d'un gradient de concentration maximum soit C_s/z où z est la longueur caractéristique. Le flux de diffusion est alors $D_e A_p C_s / z$. Choisissons z la dimension caractéristique \mathcal{L} . La particule fonctionne en régime chimique si la demande chimique $r_s V_p$ est beaucoup plus faible que les possibilités de transfert diffusionnel $D_e A_p C_s / z$. Dans le cas opposé, la diffusion devient limitante et la particule fonctionne en régime diffusionnel. En faisant le rapport de ces deux quantités compte tenu de $\mathcal{L} = V_p / A_p$ on arrive au critère de Thiele, adimensionnel, si le rapport est plus grand que 1, le régime dominant est diffusionnel, s'il est plus petit le régime dominant est chimique [VILLERMAUX J, 1992]

Le modulé de Thiele est donc défini par :

$$\phi^2 = \frac{r_s^2 \mathcal{L}^2}{D_e C_s} \quad (3-25)$$

Le module de Thiele a été calculé pour notre premier essai avec du H₂ et CO. Les hypothèses posées sont : 1) le gaz et le liquide sont en équilibre, 2) la loi de Henry peut être utilisée pour calculer les concentrations des gaz dans le liquide, 3) le CO est utilisé pour le calcul du module de Thiele 4) les particules ont une forme sphérique pour le calcul de \mathcal{L} ; la diffusivité peut être estimée avec la corrélation proposée par Doraiswamy, 1967. L'équation 3-25 donne le résultat suivant :

Tableau 3.2 Données de calcul du module de Thiele

Composition de l'alimentation			P	T	MetOH produit
Y _{co}	Y _{co2}	Y _{H2}	bar	K	Y _{MeOH}
0,07	0,13	0,22	50	513	0,0029

$$He_{H_2} = 258,2848603 \quad He_{CO} = 199,409661 \quad He_{CO_2} = 87,07081611 \quad He_{Me} = 2,47641817$$

$$X_{H_2} = 0,0426$$

$$X_{CO} = 0,0176$$

$$X_{Me} = 0,0746$$

$$De = 4.40 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

$$\phi = 0.3417$$

Dans ces conditions de travail avec le critère de Thiele obtenu, $\phi < 1$, il est clair que le système se trouve dans un régime chimique, alors les limitations dues à la diffusion dans la particule sont négligeables.

3.3.3 Hydrodynamique

Régime de fluidisation

Le régime de fluidisation dans un réacteur à trois phases est similaire à celui des colonnes à bulles bi-phasique gaz liquide quand les particules sont fines et leur concentration faible [TRAMBOUZE P, 2002]. Cependant, pour des concentrations de catalyseur plus élevées, la distribution et la taille des bulles et par conséquent le régime hydrodynamique sont affectés. La classification des régimes trouvés dans les colonnes à bulles est :

- Régime homogène : dans ce régime les bulles sont distribuées de façon uniforme dans les directions radiale et axiale, et avec des formes assez régulières. Ce régime parfois est appelé régime à bulles dispersées.
- Régime hétérogène (Churn Turbulent Flow) : Quand le débit est augmenté, des grosses bulles sans forme régulière apparaissent, résultant de la coalescence de bulles plus petites. Les bulles plus grandes ont une vitesse d'ascension plus élevée que les petites.
- Écoulement piston (Slug Flow) : dans les colonnes des petits diamètres, quand le débit de gaz est trop élevé, le diamètre des bulles formées pour la coalescence est semblable au diamètre de la colonne.

Selon le type de distributeur et des propriétés physiques du liquide, les trois régimes peuvent se trouver dans le même équipement [MOUZA, A. 2005]

Industriellement, le régime homogène est plus rarement observé que le régime hétérogène ou qu'un régime de transition. Ceci parce que la vitesse du gaz est maintenue haute, alors le régime dans la colonne se trouve entre un régime hétérogène et un écoulement piston. Par conséquent, ce type de régime a comme résultat un grand manque d'homogénéité dans l'écoulement. [AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, APPENDICE G]

3.3.4 Dynamique des bulles

La taille des bulles, la vitesse d'élévation des bulles, la distribution de taille et le profile de vitesse des bulles ont une grande importance dans le fonctionnement du réacteur à trois phases. Il y a différentes méthodes pour mesurer la taille des bulles, dont les techniques photographiques, très répandues grâce à leur simplicité. Autres méthodes sont : la diffusion de la lumière, la réflexion lumineuse, le désengagement dynamique de la bulle, etc.

Divers modèles ont été proposés pour le calcul de la taille des bulles. Les relations trouvées dans la littérature sont les suivantes :

A) Trambouze, J.

$$\overline{d_b} = 3 g^{-0.44} \sigma^{0.34} \mu^{0.22} \rho_L^{-0.45} \rho_g^{-0.11} \quad (3-26)$$

B) Wilkinson P. et coll 1994

$$d_s = 3 g^{-0.44} \sigma^{0.34} \eta^{0.22} \rho_L^{-0.45} \rho_g^{-0.11} U_g^{-0.02} \quad (3-27)$$

C) Decker

$$\frac{d_{vs}}{D_c} = 26 \left(\frac{D_c^2 g \rho_L}{\sigma} \right)^{-0.5} \left(\frac{g D_c^3}{\nu \ell} \right)^{-0.12} \left(\frac{\mu_g}{\sqrt{g D_c}} \right)^{-0.12} \quad (3-28)$$

D) Fan

$$D_{\max} = 3.27 \sqrt{\frac{\sigma}{g \rho_g}} \quad (3-29)$$

E) Krishna

$$d_b = 0.069 (U_S - U_{trans})^{0.376} \quad (3-30)$$

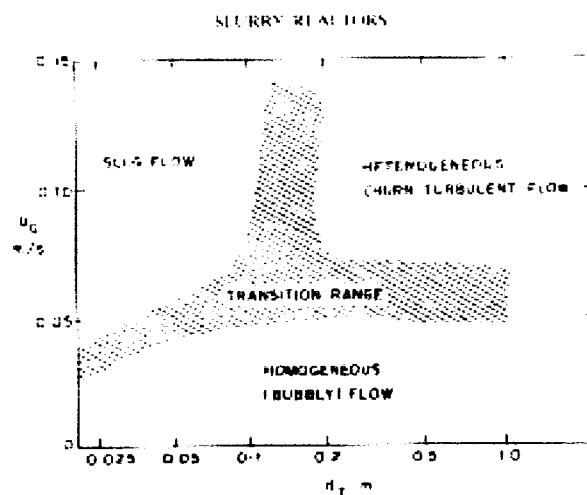
Corrélation	Diamètre de bull (m)
Trambouze	0.005
Wilkinson	0.0034-0.0036
Decker	0.029-0.04
Fan	0.026
Krishna	0.01-0.029

Tableau 3.3 Taille des bulles avec diverses corrélations

Pour des réacteurs à slurry avec catalyseur en forme de particules fines, il n'y aura pas de décantation des particules pendant l'opération à de hautes vitesses superficielles, et les particules et le liquide vont se déplacer comme s'il s'agissait d'une seule phase. Cette considération implique que le slurry peut être considéré comme un pseudo liquide qui a une viscosité élevée [KRISHNA R. et coll, 2001]

Dans la figure 3.5, les effets de la vitesse du gaz sur les régimes sont montrés.

Figure 3.5 Effets de la vitesse du gaz et du diamètre de la colonne sur le régime hydrodynamique



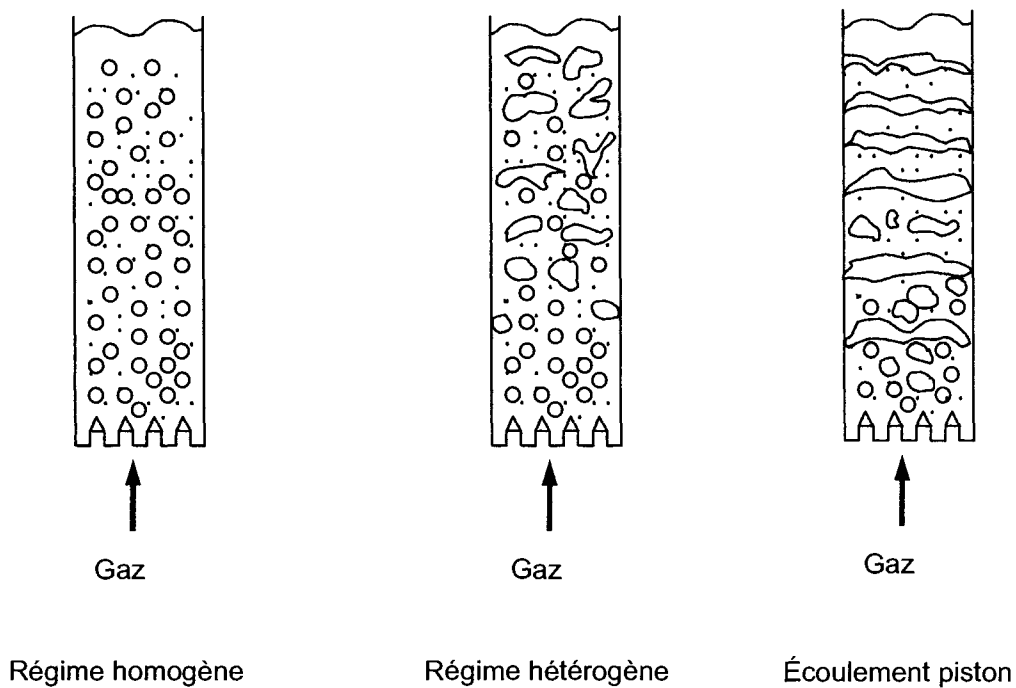


Figure 3.6 Divers types de régimes hydrodynamiques

L'hydrodynamique est aussi affectée par la charge des solides, c'est à dire la concentration du slurry. L'addition des particules de catalyseur a comme effet l'augmentation de la coalescence des petites bulles, et l'accroissement de la vitesse ascensionnelle des petites bulles [KRISHNA, R., 2001] Une concentration de slurry de 35% est désirable du point de vu commercial. [KRISHNA, R., 2001]

Le réacteur à trois phases pour la production du méthanol utilisé par Air Products and Chemicals à Laporte, a une concentration de catalyseur de 35%. Au-dessus de 35%, les limitations pour le transfert de matière sont significatives [AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, 1990 APPENDICE D]. L'effet de la concentration du slurry est relié aussi à une considération économique : la productivité. Dans une opération industrielle il est désirable de travailler avec une haute productivité, et une façon de l'augmenter est en haussant la concentration du catalyseur dans le réacteur. Alors pour avoir la meilleure performance, le système doit être opéré à la plus grande concentration possible de catalyseur, ce qui se traduit par la gestion du slurry [KRISHNA, R. 1999]

3.3.5 Vitesse superficielle

La vitesse superficielle est définie comme : le débit volumétrique du fluide divisé par la section transversale. C'est la vitesse d'un fluide à l'intérieur d'un tuyau vide. Dans le cas d'un écoulement avec une seule phase, elle est égale à la vitesse moyenne du fluide. Quand le fluide est polyphasique, elle n'est pas une vitesse réelle physique; elle est calculée comme si le réacteur était vide. Donc, cette vitesse est une donnée pour l'analyse, principalement sur le transfert de matière. Si le diamètre de la colonne est grand et que la vitesse superficielle peut être augmentée, le coefficient de transfert gaz-liquide sera aussi augmenté. [JING Y. et coll, 2001]

L'incrément de la vitesse superficielle a comme résultat la réduction de la conversion du syngaz, pendant que la même action donne l'augmentation de la productivité. [KRISHNA R. et coll, 1999] Dans les applications industrielles il est désirable d'opérer à un niveau de conversion de 90 % par passe, ceci a comme but de minimiser la recirculation du gaz dans le système.

Vitesse superficielle

Débit (m ³ /h)	Vitesse spatiale (m/s)
1.7-25	0.007-0.105

Tableau 3.4 Vitesse superficielle dans la plage d'opération du réacteur

3.3.6 Vitesse spatiale

La vitesse spatiale est définie par :

$$S = \frac{Q_0}{V_R} \quad (3-31)$$

Elle peut être vue comme le réciproque du temps de passage. Néanmoins, il y a une différence entre la définition de ces deux quantités; pour le temps de passage, le débit volumétrique est mesuré aux conditions à l'entrée, tandis que pour la vitesse spatiale d'autres conditions sont utilisées. Les deux vitesses spatiales habituellement trouvées dans l'industrie sont : « liquide hourly space velocity (LHSV) et *gas hourly space velocity* (GHSV) ».

Le LHSV est mesuré comme le débit du liquide à 15 C, même si l'alimentation au réacteur est en phase vapeur à plus haute température. Le GHSV est reporté habituellement à température et pression standard. [FOGLER H, 1999]

Dans le cas des réacteurs catalytiques, la définition est la suivante :

$$S = \frac{Q}{W} \quad (3-32)$$

W soit la masse du catalyseur contenue dans le réacteur ou bien le volume du catalyseur dans le réacteur. Dans les deux cas il est difficile de lui trouver une signification physique immédiate puisque les masses mises en jeu ne sont pas de la même nature. C'est là encore une mesure de la capacité de traitement du réacteur.

La conversion est corrélée avec la vitesse spatiale par masse du catalyseur. Il n'y a pas de différence entre un réacteur à lit fixe et un réacteur à slurry quand la vitesse spatiale est exprimée de cette façon. [AIR PRODUCTS AND CHEMICALS APPENDIX D, 1990]

Débit (m ³ /h)	Quantité du catalyseur (kg)	Vitesse spatiale (m ³ / h kg _{cat.})
1.7-25	1.5	1.13-16.66

Tableau 3.5 Vitesse spatiale dans la plage d'opération du réacteur

3.3.7 Hold up gazeux

Le hold up gazeux (taux de rétention) est un des paramètres pour la conception d'un réacteur à trois phases. Elle mesure la quantité (ou volume) de gaz présent dans le mélange à trois phases. Une diminution du taux de rétention indique diminution de l'aire interfaciale, qui a comme conséquence une diminution du taux de transfert. Un taux de rétention trop élevé laisse peu d'espace dans le réacteur pour le catalyseur. [AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, APPENDICE G]

Le taux de rétention, ensemble avec le diamètre moyenne des bulles, permet la détermination de l'aire interfaciale qui affecté le transfert de masse et de chaleur entre les phases gaz et liquide.

Dans les colonnes à bulles, l'effet du diamètre de la colonne sur la rétention du gaz est négligeable quand la colonne est plus large que 0.1-0.15 m [SHAH et coll, 1982]. Aussi la hauteur de la colonne a une influence sur ce paramètre, si elle est plus grande que 3 mètres et la relation entre la hauteur et le diamètre de la colonne est plus grand que 5. [KASTANECK et coll, 1984]

Le taux de rétention augmente avec la pression et l'effet de celle-ci est plus prononcé dans les slurrys qui ont une concentration élevée en solides. À des hautes pressions, l'effet de la concentration des solides est relativement petit à des vitesses de gaz plus grandes que 25 cm/s. [FAN L. et coll, 1999]

En raison du manque de corrélation et de modèles bien établies pour l'extrapolation et conception des réacteurs, les corrélations basées sur l'information obtenue des études de laboratoires sont utilisées pour l'analyse à échelle industrielle des réacteurs à trois phases

Les relations trouvées dans la littérature pour le taux de rétention sont les suivantes :

A) Urseanu M.

$$\varepsilon_g = 0.21 U_G^{0.58} D_T^{-0.18} \eta_L^{-0.12} \rho_G^{[0.3 \exp(-9 \eta_L)]} \quad (3-33)$$

B) Asai H.

$$\varepsilon_g = 0.672 \left(\frac{U_G \mu_L}{\sigma} \right)^{0.578} \left(\frac{\mu_L^4 g}{\rho_L \sigma^3} \right)^{-0.131} \left(\frac{\rho_L}{\rho_G} \right)^{0.062} \left(\frac{\mu_G}{\mu_L} \right)^{0.107} \quad (3-34)$$

C) Krishna R.

$$\varepsilon_g = \varepsilon_{b, \text{arg}} + \varepsilon_{\text{trans}} \left(1 - \varepsilon_{b, \text{arg}} \right) \quad (3-35)$$

Puisque ces relations énoncées ci-dessus ont été développées pour des plages d'opération spécifiques, le taux de rétention doit être mesuré pendant la synthèse [AIR CHEMICAL AND PRODUCTS, APPENDICE G]

Corrélation	Hold Up (%)	Q(m ³ /h)
Ursenau	8-41	1.7-25
Asai	5-26	1.7-25
Krishna	71-78	1.7-25

Tableau 3.6 Résultats théoriques du hold up avec différentes corrélations.

3.3.8 Sélection de la métallurgie

Les parois en métal du réacteur en contact avec le syngaz, doivent être faites d'un alliage d'acier inoxydable SS304, afin de réduire la possibilité de formation des carbonyles de fer et de nickel.

Les carbonyles sont des poisons pour le catalyseur. Ils peuvent se former quand le monoxyde de carbone entre en contact avec le fer ou le nickel réduits. Ce contact doit avoir lieu à hautes pressions et températures.

L'acier inoxydable 304 a une teneur élevée en chrome. Il forme un oxyde de chrome minimisant la formation de carbonyles. Ce phénomène a été observé avec le fer, le nickel et les alliages de cobalt. [AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, 1998]

3.3.9 Sélection des conditions de conception

La pression limite de conception du réacteur à trois phases était de 68.94 bar (1000 psia) et une température maximale de 398 °C (750 °F). La température d'opération du réacteur est d'environ 240 °C (464 °F) avec une pression d'environ 50 bar (744 psia). Les conditions ont été choisies selon l'information disponible dans la littérature, [AIR PRODUCTS AND CHEMICALS 1998, GAMWO I. 2000, SETINC M. 2001, WU Y. 1999] ceci afin d'avoir des conditions optimales pour la production du méthanol. Les conditions choisies donnent la conversion à l'équilibre montrée aux figures 3.7 et 3.8 par deux ratios H_2/CO .

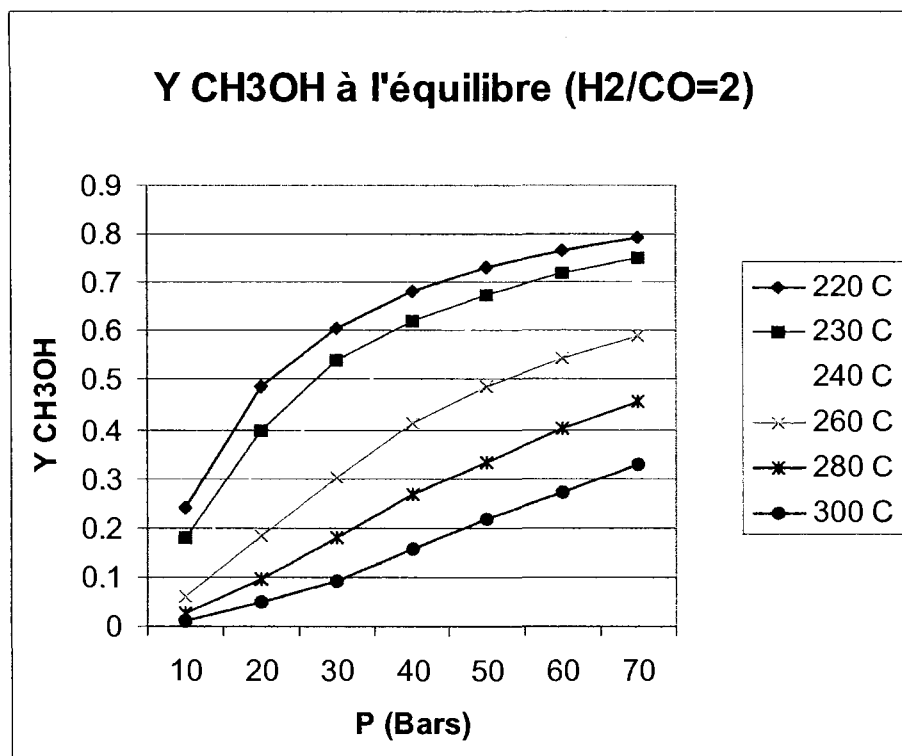


Figure 3.7 Variation du rendement en CH₃OH en fonction des températures et pression avec rapport molaire H₂/CO=2

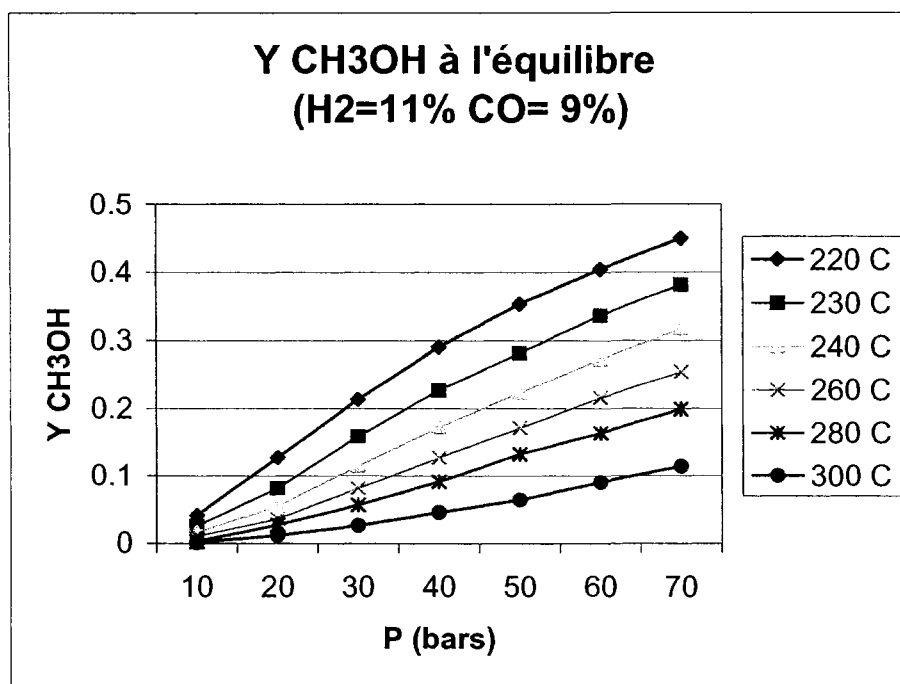


Figure 3.8 Variation du rendement en CH₃OH en fonction des températures et pression avec composition typique de la gazification chez Enerkem

3.3.10 Dimensionnement du réacteur à trois phases

Le réacteur a été conçu pour un débit de syngaz maximal de 26 SCFM (737 L/min) et avoir une vitesse superficielle de 0.25 m/s. Le diamètre du réacteur est de 0.0508 m (2 pouces)

La hauteur du réacteur a été fixée aussi par la vitesse superficielle. De plus, une zone de désengagement a été incluse afin de minimiser l'entraînement de gouttelettes d'huile et de particules. La hauteur totale du réacteur est de 4.5 m.

3.4 Système de condensation

Une fois le méthanol gazeux produit dans le réacteur à trois phases, il faut condenser les gaz/vapeurs issus de la réaction avant de le séparer de l'huile entraînée et des autres produits. Le système de condensation est composé de deux opérations unitaires : le refroidisseur et le condenseur.

Le premier sert à abaisser la température et le deuxième à condenser le méthanol. La conception a été basée sur la méthode \bar{U} et la méthode proposée par Ramachandra [RAMACHANDRA K. et coll, 1982].

Lorsque la chaleur doit être transférée du fluide 1 au fluide 2, séparés par une paroi, l'équation de base du système est :

$$\dot{q} = \bar{U}(T_{1,av} - T_{2,av}) \quad (3-36)$$

Dans cette équation, \bar{U} est le coefficient global de transfert de chaleur. Celui-ci supposé être indépendant de la température moyenne de chacun des fluides $T_{1,av}$ et $T_{2,av}$, du temps et de la position. Cette méthode est utilisée pour avoir une première approximation de l'échangeur [WELTY J.1969]. Une fois que le coefficient de transmission de chaleur est déterminé, avec les données expérimentales, il est possible de faire une extrapolation pour les mêmes fluides dans une plage différente de températures.

Puisque le refroidisseur et le condenseur utilisés sont des serpentins, la méthode de calcul proposée par Ramachandra [RAMACHANDRA K. et coll, 1982]. a été adaptée pour ce type d'échangeur.

Les conditions d'opération de chaque équipement sont indiquées dans les tableaux suivants :

A) Conditions pour le refroidisseur

Gaz		
Mélange MeOH, H₂, CO		
Variables	Valeurs	Unités
T _{in} =	250	°C
T _{out} =	100	°C
Q=	44	m ³ /h
P=	50	Atm.

Tableau 3.7 Coté gaz

EAU		
Variables	Valeurs	Unités
T _{in} =	20	°C
T _{out} =	60	°C
m _{H2O} =	0,01418197	kg/s
P=	1	Atm.

Tableau 3.8 Coté eau

B) Conditions pour le condenseur

Gaz		
Mélange MeOH, H₂, CO		
Variables	Valeurs	Unités
$T_{in}=$	100	°C
$T_{out}=$	15	°C
$Q=$	44	m ³ /h
$P=$	50	Atm.

Tableau 3.9 Coté gaz

EAU		
Variables	Valeurs	Unités
$T_{in}=$	4	°C
$T_{out}=$	20	°C
$m_{H_2O}=$	0,01518879	kg/s
$P=$	1	Atm.

Tableau 3.10 Coté eau

Les résultats obtenus du dimensionnement des deux échangeurs de chaleur de type serpentin sont les suivants :

C) Refroidisseur

i) Méthode Ramachandra

Tableau 3.11 Résultats méthode Ramachandra

Formules	Équations	Valeurs	Unités
$L=N\sqrt{(2\pi r)^2+p^2}$	(3-37)	1,05N	
$V_c=\left(\frac{\pi}{4}\right)d_0^2L$	(3-38)	9,422E-05 N	
$V_a=\left(\frac{\pi}{4}\right)(C^2-B^2)pN$	(3-39)	3.69E-04 N	
$V_f=V_a-V_c$	(3-40)	2.7 E-04 N	
$D_e=\frac{4V_f}{\pi d_0 L}$	(3-41)	0,057	m
$\frac{hD_e}{k}=0.6N_{Re}^{0.5}N_{Pr}^{0.31}$	(3-42)	13611,98	Kcal/hm ² C
j_H		100	
$h=j_H\left(\frac{k}{D}\right)(N_{Pr})^{1/3}$	(3-43)	370,58	Kcal/hm ² C
$h_c=h\left[1+3.5\left(\frac{D}{D_H}\right)\right]$	(3-44)	617,02	Kcal/hm ² C
$h_o=h_c\left(\frac{D}{d_o}\right)$	(3-45)	601,20	Kcal/hm ² C
$\frac{1}{U}=\frac{1}{h_o}+\frac{1}{h_o}+\frac{x}{k_c}+R_t+R_a$	(3-46)	3.39E-03	
\bar{U}		294,58	Kcal/hm ² C
$A=\frac{Q}{U\Delta t_c}$	(3-47)	0,064	m ²
N		3,33	
n		4	

ii) Méthode \bar{U} **Tableau 3.12** Résultats méthode \bar{U}

Formule	Équations	Valeurs	Unités
$q = mC_p\Delta T$	(3-48)	2.45	kJ/s
$\Delta T_{lm} = \frac{(T_{hi} - T_{ci}) - (T_{ho} - T_{co})}{\ln\left(\frac{T_{hi} - T_{ci}}{T_{ho} - T_{co}}\right)}$	(3-49)	108.62	
$A = Q/\bar{U}\Delta T$	(3-50)	0.039	m ²
$L = A/\pi ID$	(3-51)	1.40	m

C) Condenseur

i) Méthode Ramachandra

Formules	Valeurs	Unités
$L=N\sqrt{(2\pi r)^2+p^2}$	1.54N	
$V_c=\left(\frac{\pi}{4}\right)(d_o^2L)$	9.42E-05 N	
$V_a=\left(\frac{\pi}{4}\right)(C^2-B^2)pN$	1.92E-03 N	
$V_f=V_a-V_c$	1.82E-03 N	
$D_e=\frac{4V_f}{\pi d_o L}$	0.377	m
$\frac{h_o D_e}{k}=0.6N_{Re}^{0.5}N_{Pr}^{0.31}$	1868.29	Kcal/hm ² C
j_H	40	
$h=j_H\left(\frac{k}{D}\right)(N_{Pr})^{1/3}$	107.11	Kcal/hm ² C
$h_{ic}=h\left[1+3.5\left(\frac{D}{D_H}\right)\right]$	178.353	Kcal/hm ² C
$h_{io}=h_{ic}\left(\frac{D}{d_o}\right)$	173.78	Kcal/hm ² C
$\frac{1}{U}=\frac{1}{h_o}+\frac{1}{h_{io}}+\frac{x}{k_c}+R_i+R_a$	7.91E-3	
\bar{U}	126.32	Kcal/hm ² C
$A=\frac{Q}{U\Delta t_c}$	9.45E-2	m ²
N	4.89	
n	5	

Tableau 3.13 Résultats obtenus avec la de méthode Ramachandra pour le condenseur

ii) Méthode \bar{U}

Formules	Valeurs	Unités
$Q = m_g C_p \Delta T + m_{MeOH} \Delta H_{cond MeOH} + m_{H_2O} \Delta H_{cond H_2O}$	1058.26	J/s
$\Delta T_{lm} = \frac{(T_{hi} - T_{ci}) - (T_{ho} - T_{co})}{\ln \left(\frac{T_{hi} - T_{ci}}{T_{ho} - T_{co}} \right)}$	74.46	
$A = Q / \bar{U} \Delta T$	0.083	m ²
$L = A / \pi ID$	2.95	m

Tableau 3.14 Résultats obtenus avec la méthode \bar{U} pour le condenseur

Construction

La construction des équipements a été réalisée par l'équipe d'Enerkem. Le matériel de construction (acier inoxydable, SS304) est compatible avec les gaz qui sort du réacteur. Le bassin de refroidissement est ouvert à la pression atmosphérique et contient le fluide refroidisseur qui est l'eau.

3.5 Sélection du distributeur

Afin d'avoir un contact intime entre les trois phases, (fluide caloporteur, syngaz et catalyseur) la dispersion du syngaz dans le réacteur à trois phases doit être faite avec un distributeur, qui a comme objectif la distribution uniforme du gaz dans le réacteur, afin d'éviter des zones de stagnation. Autre caractéristique d'un distributeur, est que la taille moyenne des bulles doit être la plus petite possible. Il est accepté, généralement que, selon le débit du gaz, deux régimes d'écoulement peuvent être formés dans les colonnes. Le régime homogène, caractérisé par une distribution étroite de taille des bulles avec un taux de rétention du gaz radialement uniforme. Le régime hétérogène est caractérisé par l'apparition des grandes bulles formées par la coalescence des petites bulles et dont la grande vitesse d'élévation donnent comme résultat une diminution du taux de rétention. Selon le type de distributeur de gaz et les propriétés de la phase liquide, les deux régimes peuvent être obtenus dans le même équipement en fonction de la variation du débit de gaz à l'entrée.

Les plus courants sont : le plateau perforé, la membrane et le disque de matériel poreux. Les colonnes équipées avec des matériaux poreux comme distributeurs offrent une surface gaz/liquide plus grande pour le transfert de masse, grâce au fait que les bulles qui résultent sont petites et nombreuses [MOUZA A et coll , 2005]. Cette plaque exige toutefois une pression élevée pour le passage du gaz.

Partant des nombreux avantages des matériaux poreux, ce type de diffuseur a été préféré aux autres. La section suivante parle des expérimentations effectuées sur divers types de matériaux poreux.

Fournisseurs	Matériaux des disques	Tailles des pores (microns)	Identification de matériaux
Porvair	SS316	100-150	Metpore
Mott	Acier inoxydable	0.5 et 100	PN-100, 1000, et 1004200
Refractom	Alumine	15,6 et 3	AF15 51-9, AF 0.25 et AF 3

Tableau 3.15 Caractéristiques des disques (matériaux poreux)

3.5.1 Expériences avec les différents types de matériaux poreux.

Les essais pour la sélection du matériel ont été effectués avec l'équipement et matériaux suivants (voir figures 3.10- 3.11):

- Colonne de verre (3 pouces de diamètre)
- Débitmètre (1 L / tour)
- Manomètre (0-60 psi)
- Eau
- Air comprimé
- Matériaux poreux

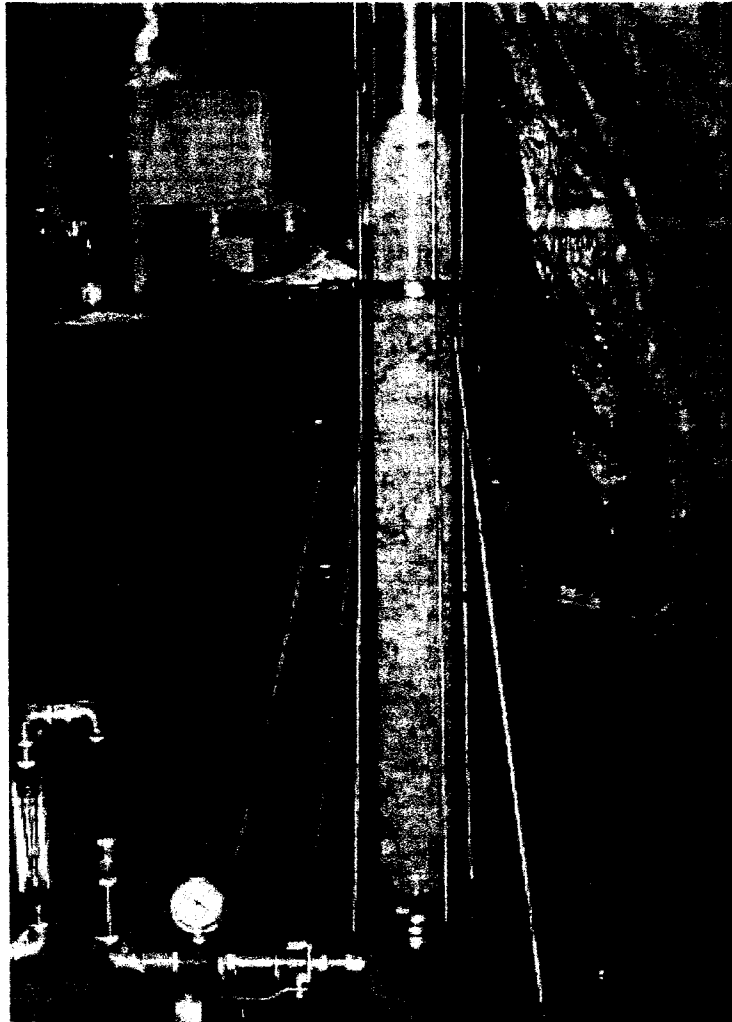


Figure 3.9 Système pour la sélection du distributeur

Dans ce premier essai, les conditions de travail sont demeurées constantes pour tous les distributeurs. Les fluides utilisés étaient l'eau et l'air. Les conditions d'opération sont présentées au tableau 3.16.

Débit air	1, 2 et 6 L /min
Température	25 °C
Hauteur d'eau dans la colonne	75 et 160 cm

Tableau 3.16 Conditions d'opération

Les résultats de cet essai sont montrés dans les tableaux suivants :

Disques (Tailles moyennes des trous)	Débits L/min	ΔH dans la colonne (cm)	Tailles moyennes des bulles (cm)
Metpore 100-150 (μm)	2	Après distributeur	1-2
	2	75	4
	2	150	Coalescence
Metpore 100-150 (μm)	6	Après distributeur	2
	6	75	4-6
	6	150	Coalescence

Tableau 3.17 Résultats des essais avec les matériaux poreux

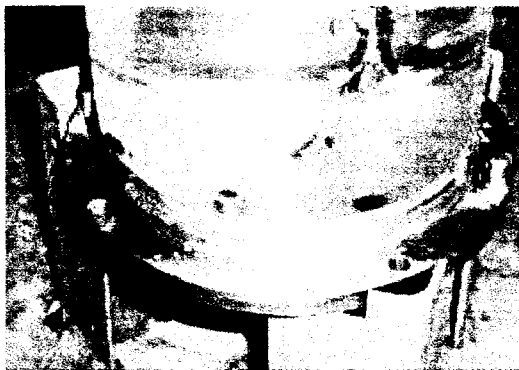


Figure 3.10 SS 316 Foam



Disques de l'entreprise Mott :

Les disques de l'entreprise Mott, avec la taille des trous de 0.5 μm , et de 100 μm ont deux épaisseurs de disque, 0.062 pouces pour une et l'autre était de 0.125 pouces. Les deux disques sont fabriqués avec de l'acier inoxydable. Les résultats sont détaillés au tableau 3.13.

Disque (Taille moyenne du pore)	Débits L/min	ΔH expansion dans la colonne (cm)	Tailles moyennes des bulles (cm)
Mott 0.5 (μm)	2	Après distributeur	0.1
Épaisseur 0.0625	2	75	1-2
	2	150	Coalescence
	6	Après distributeur	0.1-1
	6	75	1-3
	6	150	Coalescence
Mott 0.5 (μm)	2	Après distributeur	0.1
Épaisseur 0.125	2	75	1-2
	2	150	Coalescence
	6	Après distributeur	0.1-1
	6	75	1
	6	150	Coalescence
Mott 100(μm)	2	Après distributeur	1-2
Épaisseur 0.125	2	75	4
	2	150	Coalescence
	6	Après distributeur	1
	6	75	2-3
	6	150	Coalescence

Tableau 3.18 Résultats (disques Mott)

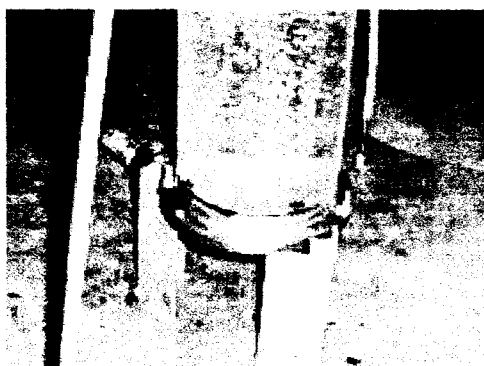


Figure 3.11 Disque Mott 1000-1.000-0.62-0

Disques de l'entreprise Refractom

Ces disques sont faits en alumine, mais ayant une distribution des tailles de trous comprise entre 3.0 et 15.6 μm . Pour ces disques les résultats sont montrés dans le tableau 3.19 suivant :

Disques (Tailles moyennes de trous)	Débits L/min	ΔH expansion dans la colonne (cm)	Tailles moyenne des bulles (cm)
Refractom	2	Après distributeur	0.1
	2	75	1-2
	2	150	Coalescence
	6	Après distributeur	0.1-1
	6	75	1-3
	6	150	Coalescence

Tableau 3.19 Résultats (disques Refractom)

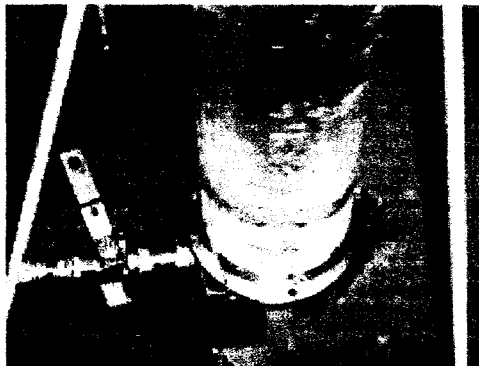


Figure 3.12 Disque Refracton AF15 51-9

Les résultats obtenus avec les différents disques et conditions de travail donnent une approximation du comportement de chaque matériel comme distributeur . Cette information permet de classer dans le tableau 3.20 en ordre décroissant de qualité pour son utilisation dans le réacteur à trois phases. Le classement est basé sur la taille des bulles et le ΔP . La taille des bulles a été mesurée et considérée comme une critère pour le classement.

Voici le classement :

No.	Fournisseur	Matériel des disques	Code de fournisseur
1	Mott	Acier inoxydable	P/N 1000-1.000-0.125-0.5
2	Mott	Acier inoxydable	P/N 1000-1.000-0.62-0.5
3	Refractom	Alumine	AF16

Tableau 3.20 Classement des disques

3.5.2 Sélection finale du distributeur

Les observations visuelles du test lors de l'exercice de sélection du matériel poreux mettent en évidence que le meilleur matériel à utiliser dans le système était le matériel de l'entreprise Mott. Les raisons pour lesquelles celui était choisi sont : la taille des bulles et le matériel est le plus facile à travailler parmi ceux sélectionnés. Le disque de Refractom est fait avec un matériel céramique, alors sa fixation dans le réacteur à trois phases aurait été plus compliqué que celui de la plaque de matériel poreux de Mott.

Finalement les disques ont été coupés et soudés pour les fixer dans le réacteur. Avant leur installations dans le système, ils ont été testés dans une colonne de verre, déjà utilisée pour la sélection, en ajoutant un débitmètre allant à 20 SCFM. L'huile caloporteur (lubritherm) et de l'alumine ont été ajoutées aux matériaux utilisés pour compléter les tests. L'alumine (200-400 μm) est utilisée pour examiner de façon visuelle le comportement des solides avec le diffuseur.

Les conditions d'opération utilisées dans cette expérience sont les conditions reconnues comme standard : pression atmosphérique, et température ambiante. Le débit est la seule variable dans cet essai. Le montage du système a été le même que pour les tests sélection.

Les données recueillies lors des essais sont : le débit dans la colonne (SCFM), la hauteur d'expansion du liquide dans la colonne, la pression avant d'entrer dans la colonne et finalement l'aspect qualitatif de la fluidodynamique, bulles et brassage liquide -solide.

L'essai avec l'alumine, qui joue le rôle du catalyseur dans le réacteur, a été réalisé seulement avec de l'eau.

Débit	Perte de pression	Hauteur
SCFM	PSI	cm
0	5	72
0	10	77.5
0	15	84
2	20	91
2	25	98
2	30	103
2.5	35	110
2.5	40	120

Tableau 3.21 Épaisseur du distributeur 0.0625 pouces avec l'eau

Débit	Perte de pression	Hauteur
SCFM	PSI	cm
0	0	72
0	5	72
0	8	74
0	10	75
0	15	79
0	20	83
5	35	102
10	40	104

Tableau 3.22 Épaisseur du distributeur 0.125 pouces avec l'eau

Débit	Perte de pression	Hauteur
SCFM	PSI	Cm
0	5	60
0	10	62
0	15	64
0	20	67
0	25	70
0	30	74
2	35	79
2	40	82

Tableau 3.23 Épaisseur du distributeur 0.0625 pouces avec l'huile

Débit	Perte de pression	Hauteur
SCFM	PSI	cm
0	5	60
0	10	61
0	15	61
0	20	66
0	25	68
0	30	70
2	35	74
5	40	77

Tableau 3.24 Épaisseur du distributeur 0.125 pouces avec l'huile

Les deux disques donnent une taille des bulles similaires avec les liquides utilisés dans l'expérience, les régimes dans la colonne sont semblables avec les deux disques.

La différence plus grande entre les deux est la perte de pression.

L'expérience réalisée avec l'alumine pour simuler le comportement du catalyseur dans le réacteur, a été faite avec de l'eau. La poudre était bien mélangée pendant le test, il n'y avait pas de zone de stagnation. La distribution de la poudre est bonne à travers la colonne. L'écoulement du gaz a été arrêté et la poudre s'est déposée sur le disque, il y a eu la formation d'un gâteau. Le débit du gaz a été mis encore une fois sur la colonne, alors le gâteau a été brisé facilement et la poussière mélangée uniformément.

Les matériaux poreux qui ont été testés, accomplissent de manière satisfaisante le but de produire une taille des bulles adéquate pour le réacteur. L'utilisation des deux disques est possible sur le réacteur à trois phases.

La façon de réagir de la colonne avec les différents débits montre, d'accord avec la littérature, que le régime homogène est formé avec des petits débits et le régime hétérogène avec des hauts débits. Aussi il faut tenir compte que les conditions de température et de pression n'ont pas été exactement les mêmes que celles qui se sont trouvées dans le réacteur pendant l'opération

3.6 Catalyseur

3.6.1 Introduction

Un catalyseur est une substance qui accélère une réaction selectivement. Le rendement du catalyseur change avec le temps selon l'empoisonnement et le vieillissement du catalyseur [SCHWEICH D, 2001].

Pour la synthèse du méthanol à haute pression, les catalyseurs à base d'oxyde de zinc étaient les plus utilisés grâce à leur activité, leur longueur de vie et leurs propriétés mécaniques. Pour la production à basse pression les catalyseurs à base de cuivre sont, aujourd'hui d'utilisation générale.

Une contrainte importante est l'enlèvement des contaminants pour diminuer la productivité et la longévité du catalyseur. Les poisons du catalyseur dans le syngaz sont : le H_2S , l'acide chlorhydrique et les carbonyles. Ceux-ci doivent être éliminés avant d'introduire le syngaz dans le réacteur. Les éléments filtrants pour enlever les poisons sont décrits dans la littérature. [AIR PRODUCTS AND CHEMICAL, 1990]

Il y a aussi des nouvelles recherches pour améliorer les caractéristiques du catalyseur. Mentionons celles faites par OMATE et coll. (1999), ou des essais avec des nouvelles préparations, des nouveaux matériaux tels que le *Pd* ainsi que des promoteurs [GAR B. et coll 1999], un catalyseur avec de préparations ultrafines de Cu/ZrO_2 [LIU J. et coll, 2001]

La sélection du type de catalyseur à utiliser est influencée par les conditions du procédé et la disponibilité du catalyseur dans le marché. Deux types de catalyseurs ont été utilisés : 1) C79-7 GL de Süd – Chemie dont la composition initial e est à base de CuO , ZnO et Al_2O_3 , et 2) CU-0890P de Engelhard qui a les mêmes composantes mais dans une proportion différente. La présentation pour le premier était sous la forme de tablettes et le deuxième en forme de poudre.

3.6.2 Quantité de catalyseur à utiliser

Le catalyseur nécessaire pour la production du méthanol est déterminé par deux paramètres. Le premier est la concentration du slurry dans le réacteur défini dans le design du réacteur (35% massique voir design du réacteur). Ce critère est relié à la fluïdo-dynamique. Le deuxième critère est la vitesse spatiale à utiliser pendant l'opération du réacteur. Il détermine la productivité.

La figure 3.13 montre la courbe vitesse spatiale versus productivité rapportée par Air Products and Chemicals, et qui relie la productivité et la vitesse spatiale.

Le calcul pour la concentration du slurry dans le réacteur s'effectue de la façon suivante :

$$\begin{aligned}
 &\phi = \text{Facteur de réduction après l'oxydation} \\
 &m_s = \text{Masse du solide (catalyseur)} \\
 &m_L = \text{Masse du liquide} \\
 &\text{Volume d'huile} = 4,5 \quad \text{L} \quad 0,0045 \text{ m}^3 \\
 &\rho_{\text{huile}} = 863,30 \quad \text{Kg/m}^3 \\
 &m_{\text{solide}} = 1,5 \quad \text{kg} \\
 &m_{\text{liquide}} = 3,88485 \quad \text{kg} \\
 &\phi = 0,794 \\
 &Ws = (m_s / \phi) / (m_s + m_L) \\
 &Ws = 0,350830342
 \end{aligned}$$

Tableau 3.25 Charge du catalyseur dans le réacteur

La formule et le facteur de réduction ont été pris du rapport de [AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, APPENDIX G, 1987] pour la production du méthanol à faité Laporte, Texas.

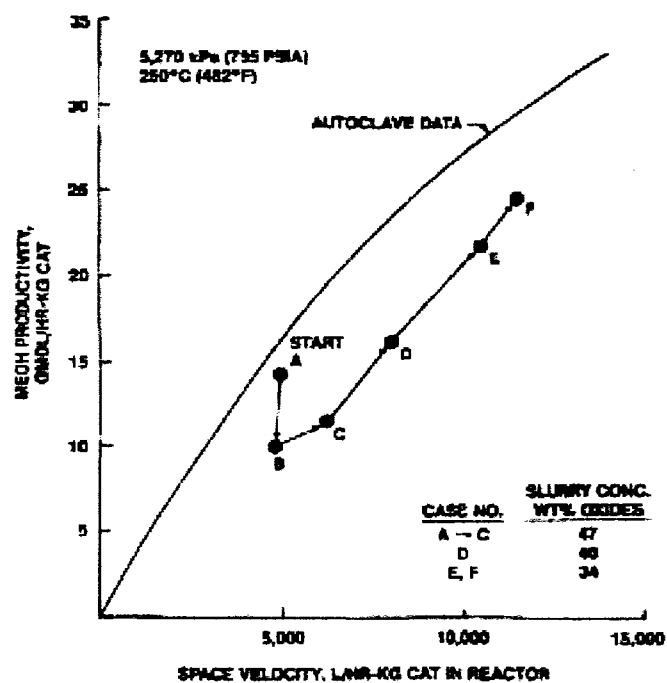


Figure 3.13 Vitesse spatiale versus productivité [AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, 1987]

3.7 Système de chauffage

La production du méthanol est plus efficace quand le système se trouve à des températures comprises entre 230 et 260 °C. Pour arriver à ces températures, il faut chauffer le réacteur et le syngaz à l'aide d'huile thermique.

Cette huile thermique est chauffée à l'aide de résistances électriques et est circulée à l'aide de la pompe dans la chemise de chauffage (« jacket ») sur toute la hauteur du réacteur.

Photo du système de chauffage de l'unité pilote d'Enerkem :

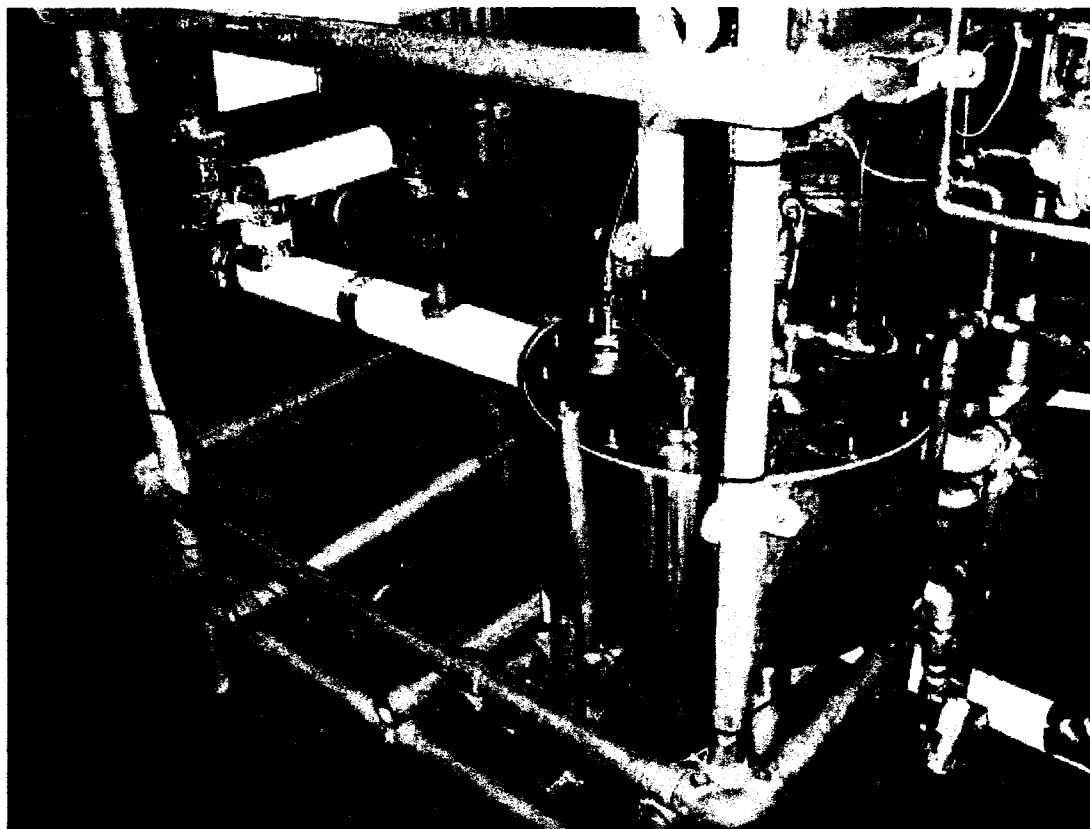


Figure 3.14 Système de chauffage ENERKEM TECHNOLOGIES

3.7.1 Sélection du liquide caloporteur

Le transfert de chaleur indirect est utilisée pour le chauffage du réacteur. Le fluide utilisé pour le chauffage doit offrir un bon service pour l'application atteignant jusqu'à 300 °C. Le choix d'un fluide dépend de plusieurs facteurs, par exemple la résistance à la corrosion, les dépôts susceptibles d'apparaître en surface, la tension de vapeur du liquide, la disponibilité du liquide. La toxicité du liquide ou des vapeurs générées et le coût.

La plage opérationnelle d'un fluide caloporteur, peut être trouvée avec la température minimale de pompage et la température maximale d'opération du fluide (*maximum bulk fluid operating temperature*).

La capacité de l'huile à résister la dégradation thermique est un des points à regarder avec attention pendant la sélection du liquide caloporteur.

Typiquement, un bon ajustement est obtenu quand la température de l'huile requise pour le procédé, tombe au milieu de l'échelle de température d'opération du fluide caloporteur.

Les deux types de fluides utilisés pour des applications en hautes températures sont :

Hydrocarbures aromatiques : Connus aussi comme *synthétiques*. Ils sont produits à partir de produits chimiques benzéniques, ils ont une plage de températures d'opération entre 60 et 400 °C.

Hydrocarbures non aromatiques : Connus aussi comme *huiles chaudes* (Hot Oils). Ils sont produits à partir d'hydrocarbures paraffiniques et naphténiques. Leur plage d'opération est entre -23 et 316 °C.

La recherche de fournisseurs du liquide caloporteur a eu comme résultat l'identification de différents types d'huiles caloporteurs. Une comparaison entre tous les liquides caloporteurs a été effectuée. L'huile utilisée pour le système de chauffage est le Lubritherm, ses propriétés physiques sont montrées dans le tableau 3.26

Propriétés physiques	Valeur	Unités
Viscosité	10.78	cSt
Point d'écoulement	-12	°C
Point d'éclair	252	°C
Masse volumique	664.6	Kg / m ³
Conductivité thermique	0.11	W/ m K
Chaleur massique	2.93	kJ / kg K
Température maximale recommandée	350	°C

Tableau 3.26 Lubritherm. Propriétés physiques

4 Conditionnement du catalyseur

4.1 Introduction

Les catalyseurs commerciaux pour la synthèse du méthanol sont préparés par coprécipitation de Cu, Zn et Al sous forme d'hydroxydes ou de carbonates. Le catalyseur, pour devenir opérationnel, doit être activé par la réduction du cuivre qui est transformé à son état métallique. Le tableau 4.1 présente la composition chimique initial du catalyseur.

Composant	%Poids
CuO	61
ZnO	28
Al ₂ O ₃	10

Tableau 4.1 Composition chimique type (moyenne)

4.2 Réduction de la taille du catalyseur

Pour effectuer la production du méthanol dans le réacteur de type slurry, la taille du catalyseur doit être réduite à un diamètre d'entre 50 et 60 μm [LEVEC J, 2001, GAMWO I, 2000, GIDASPOW D. 1999]. Les catalyseurs sont achetés sur le marché sous la forme de granules. Il faut donc effectuer un broyage du catalyseur avant son utilisation.

Les caractéristiques du catalyseur C79-7 GL de Süd –Chemie sont présentées au tableau 4.2.

Forme de la particule	Granulé
Taille des granules	6 x 4 mm
Force de compression latérale	160 N (moyenne)
Masse volumique	1.05 kg/l
Superficie spécifique	100 m ² /g
Perte au feu (600C)	11 wt%

Tableau 4.2 Propriétés physiques (typiques)

Matériel utilisé pour la réduction de la taille du catalyseur

La réduction de taille de ce catalyseur a été effectuée à l'Université de Sherbrooke, avec un moulin ayant les caractéristiques suivantes : Thomas Scientific Model 4 Wiley mill, capacité de 50-1000 grams, vitesse simple 800 rpm @ 60 Hz. Construit en acier, le moteur est monté directement derrière la chambre de meulage. Le moteur a une puissance de 1 HP. Le cribleur de l'Université de Sherbrooke, avec des tamis de différentes tailles, a été utilisé pour calibrer la grandeur de particule, et pour la séparer.

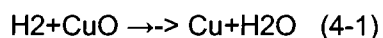
La procédure pour la réduction de la taille du catalyseur et les résultats du tamisage sont montrés à l'annexe 1.

4.3 Activation du catalyseur

Le catalyseur doit être activé avant son utilisation pour la production du méthanol. Après son conditionnement, il peut être utilisé sur une plage de températures comprise entre 210 et 310 °C. [SÜD –CHEMIE 2000]. L'activation du catalyseur exige la réduction du cuivre d'un état élevé d'oxydation à l'état élémentaire. Pour les réacteurs à lit fixe la procédure pour l'activation est déjà bien établie. Dans le cas du réacteur à trois phases, la façon la plus efficace et économique est l'activation « in situ » une fois que le catalyseur est mélangé avec le liquide. [D. BROWN, 1989]

L'état actif doit être considéré comme un mélange intime entre le cuivre et l'oxyde de zinc. Le cuivre dans le catalyseur réduit est dans un état de haute. Tout processus physique qui donne comme résultat le rangement et la croissance des particules (par exemple « le sintering »), aura comme résultat une diminution de l'activité du catalyseur. Le *sintering* est fortement dépendant de la température [OUDAR J, 1985]

La réduction du catalyseur est représentée par la réaction suivante :



L'objectif est que la taille des grains du Cu cristallin reste le plus petit possible; ainsi le nombre des sites actifs du catalyseur exposés aux réactifs sera maximisé. La taille des grains cristallins de Cu est considérée comme une mesure de l'aire de surface du catalyseur disponible pour la réaction. Une augmentation dans la taille indique une baisse de l'aire disponible. Cela se traduit en une diminution de l'activité par unité de poids du catalyseur. La grandeur obtenue à Laporte, Texas est de 80 μm (1 μm = 10⁻⁶ m), et après 37 jours, les cristallites grossissent à 149 μm [AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, 1998].

La réduction peut être effectuée en utilisant l'hydrogène ou le syngaz lui même dilué avec azote ou gaz naturel de-sulfurisé. Dans le cas où la réduction soit effectuée avec du syngaz, le contenu du CO₂ ne doit pas dépasser une pression partielle de 1 bar [SÜD –CHEMIE, 2000].

Dans les conditions d'opération pour la réduction du catalyseur, la température et la composition du gaz doivent être bien contrôlées. La composition du gaz à l'entrée est fonction de la gazéification. Un accroissement rapide de la concentration d'hydrogène dans l'alimentation doit être évité. Ceci est pour empêcher la formation de points chauds, pouvant avoir comme conséquence l'augmentation de la taille des grains cristallins [AIR PRODUCTS AND CHEMICALS 1984] et ainsi créer une diminution de l'efficacité de production du méthanol.

Les critères utilisés pour déterminer l'avancement de la réduction du catalyseur sont la quantité d'eau formée pendant la réduction, la consommation d'hydrogène et l'analyse par diffraction de rayons X. La formation de l'eau, donne une indication de la quantité d'oxyde de cuivre qui a réagi avec l'hydrogène qui est relié à un pourcentage de la réduction du catalyseur. La quantité d'hydrogène consommée est un indicateur pour connaître si le catalyseur continue à se réduire ou la réduction est déjà finie. Ceci, selon la comparaison de la composition du gaz à l'entrée et à la sortie, aussi comme par le calcul de la quantité minimale d'hydrogène prise pour le catalyseur. L'analyse par diffraction des rayons X, est une façon de connaître la qualité de la réduction, celui-ci au moyen de la lecture des états du cuivre dans le catalyseur et la taille du grain cristallin.

Un « batch de slurry » de 29% massique (base oxydes) a été réduit en utilisant 1.5 kg de la poudre du catalyseur C79-7 GL suspendu dans Drakeol-7. Les conditions d'opération sont: pression de 120 psig et une composition du gaz de 99% d'azote et 1% d'hydrogène. Le mélange de gaz est obtenu à partir des bonbonnes, du type K de qualité industrielle, fournis par PRAXAIR. La vitesse spatiale utilisée pour la réduction est de 1.14 Nm³/h·kg cat, le profil de température utilisé (essai du 22.09.05) est montré dans la figure 4.1. La procédure de réduction du catalyseur est basée sur celle développée par Air Products and Chemicals (Patent US 4, 801,574.1989).

La procédure suivie pour la réduction du catalyseur est la suivante :

1. Nettoyage du réacteur, il doit être propre et sec ;
2. Mélange du catalyseur avec l'huile (selon les critères détaillés auparavant) ;
3. Insérer le mélange dans le réacteur, vérifier que le catalyseur et l'huile sont retenus par le matériel poreux qui agira comme disperseur du gaz et qui est situé en bas du réacteur ;
4. Garder un peu d'huile de côté pour nettoyer la tuyauterie d'alimentation du mélange ;
5. Fermer l'entrée du mélange ;
6. Ouvrir les vannes d'entrée et de sortie du réacteur ;
7. Pressuriser le système jusqu'à 8.273 bars avec de l'azote, à l'aide d'un régulateur ;
8. Augmenter la température du réacteur à 100 °C avec un taux de 25-50 °C/h ;
9. Une fois que la température est atteinte, un mélange qui contient 1% (total) de H_2 et 99% N_2 doit être introduit dans le réacteur ;
10. Démarrer le système de refroidissement et de condensation ;
11. Prise d'échantillons à l'entrée et la sortie du réacteur, avec les tubes Matheson-Kitagawa, pour la détection de l'eau et d'hydrogène ;
12. Augmenter la température d'accord a la planification établie pour la réduction
13. Poursuivre la réaction avec les conditions d'opération jusqu'à une température de 230 °C ;
14. Quand le système arrive à 230 °C, la concentration d'hydrogène doit être augmentée lentement à 5%. Maintenir cette condition pendant trois heures.
15. Vérifier la composition du condensat

4.4 Résultats de l'activation du catalyseur

Cette section consiste à décrire les tests effectués pour l'activation du catalyseur et les résultats sont montrés au tableau 4.3 et la figure 4.1.

4.4.1 Essai du 27.01.05

La première série d'activation du catalyseur a été exécutée en deux parties : la première le 17 de janvier 2005 et la deuxième dix jours après. La première partie a été faite avec un mélange qui avait une composition de 0.5% CO, 0.5% H₂ et 99% de N₂. Le contrôle de ces petits débits était complexe. Pour améliorer le control du débit et vu que la réaction de réduction n'a pas besoin de CO, dans la deuxième partie le CO a été enlevé du gaz de réduction. Le nouveau mélange était composé de 1% de H₂ et 99 % de N₂. Un polissage final a été fait pendant 1h 30 avec une composition de 10% d'hydrogène dans l'écoulement. Le suivi de la concentration d'hydrogène dans les écoulements d'entrée et sortie du réacteur à trois phases n'a pas été possible, étant donné que le chromatographe en phase gazeuse utilisé ne peut pas lire des pourcentages si bas de H₂ (le pourcentage minimal est de 5%). Le catalyseur réduit est resté dedans le reacteur conservé dans une atmosphère d'azote de 6.89 bar (100 psi) entre les tests. Il n'y a pas eu registre des données de production de l'eau dans cette partie. L'activation du catalyseur a été confirmée par la production du méthanol lors de la synthèse.

4.4.2 Essai du 12.05.05

Le même catalyseur, laissé dans le réacteur comme slurry, a été utilisé pour une deuxième expérience et 500 ml d'huile Drakeol 7 ont été ajoutés au système pour compenser les pertes de l'essai antérieur car l'huile s'est évaporée. Le pourcentage de H₂ était de 1%. Lors de la deuxième réduction du catalyseur pendant 12 h, il n'y a pas eu de polissage et la rampe de la température était la même en fonction du temps.

4.4.3 Essai du 31.05.05

Lors de cet essai, 1.5 kg de catalyseur frais a été utilisé. L'huile utilisé pour le mélange a été préalablement évaporée afin d'éviter l'entraînement pendant le conditionnement et l'opération. Un bain de sel a été ajouté au système de chauffage afin d'aller plus haut en température dans le réacteur.

L'analyse de xylène fait au condensat a confirmé la présence de l'eau, mais dans une quantité mineure à celle prédite par la réaction de réduction du cuivre. L'étape de polissage, à la fin de la période de réduction, n'a pas été effectuée.

4.4.4 Essai du 22.07.05

Dans cet essai, 1.5 Kg de catalyseur frais ont été réduits pour l'essai, avec de l'huile Drakeol 7 neuve. L'huile à utiliser a été préalablement évaporée. L'évaporation a enlevé 20% des composantes légères de l'huile pour éviter leur entraînement ultérieur pendant le conditionnement et la synthèse. La période de polissage n'a pas été effectuée. La rampe pour le conditionnement a été modifiée pour suivre celle utilisée par Air Products and Chemicals [AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, 1988] pour leur production du méthanol.

4.4.5 Essai du 22.09.05

La charge de catalyseur utilisée était nouvelle, le suivi de la production d'eau a été plus rigoureux, grâce à la mesure de l'eau dans le condensat par le test de xylènes, aussi comme les ampoules d'échantillonnage de H₂ et H₂O (Matheson-Kitagawa) avant et après le réacteur en fonction du temps. Un polissage à 230 C pendant 3 h, a eu lieu dans ce test d'activation du catalyseur, pendant cette période la formation d'eau n'a pas été détectée. Ce qu'indique que le catalyseur est réduit et prêt à produire du méthanol. Les concentrations d'hydrogène et la quantité d'eau mesurée dans chaque cas sont montrées au tableau 4.4. Les échantillons pris dans chacun des essais ont été soumis à l'analyse de diffraction par rayons X à l'Université de Sherbrooke. Les spectres sont montrés aux figures 4.1 à 4.5

Débit total 1.716 Nm ³ /h, Pression du réacteur 7.92 bars Vitesse superficielle 0.2349 m/s Vitesse spatiale 1.1429 m ³ /h·kg cat Concentration du Slurry 30% (pondéral)					
Essai	Composition du gaz, vol %			Température du réacteur °C	Condensat Total: L
	H ₂	CO	H ₂ (polissage)		
27.01.05	0.5-1	0-0.5	0.68 Nm ³ /h (1.5 h) 8.49 Nm ³ /h (0.16h)	230	Non déterminé
12.05.05	1	0	non	230	Non détecté
31.05.05	1	0	non	240	0.050
27.05.05	1-1.14	0	non	230	0.029
22.09.05	1	0	0.57 Nm ³ /h (3h)	230	0.243

Tableau 4.3 Conditions d'opération pendant la réduction du catalyseur

Les échantillons pris dans chacun des essais ont été soumis à l'analyse de diffraction par rayons X à l'Université de Sherbrooke.

Les spectres sont montrés aux figures 4.1 à 4.5

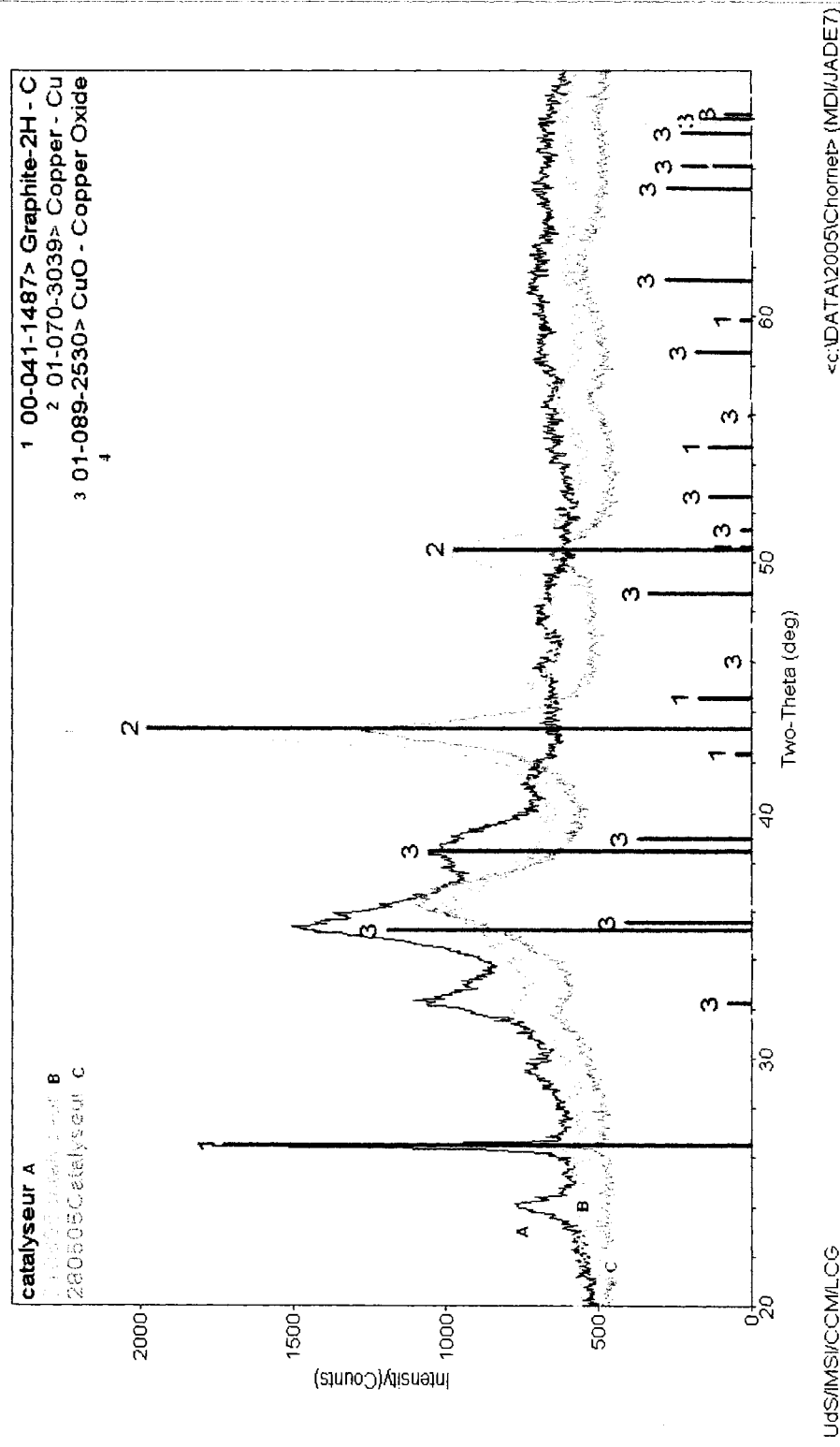


Figure 4.1 Analyse du catalyseur par RX

Les conditions de chaque opération de réduction sont montrées au tableau 4.3 :

Date de l'essai	Débit (SCFM)	Hydrogène (%)	Eau Condensé (L)	Temps (h)
12.01.05	1	0.05 (0.5 CO)	Non déterminé	15
27.01.05	1	1	Non déterminé	22
12.05.05	1	1	Non détecté	12
31.05.05	1	1	0.050	15
22.07.05	1	1-1.4	0.029	46
22.09.05	1	1	0.091	43

Tableau 4.4 Conditions de chaque opération de réduction

4.5 Étude par diffraction des rayons X

Les résultats sont présentés au tableau 4.4. Le tableau présente les analyses effectuées sur les différents catalyseurs utilisés pour les différents tests effectués.

Tous les catalyseurs sont initialement en granules, puis broyés en poudre et sans avoir été soumis au réduction, montrent le Zn et le Cu sous forme d'oxydes. Voir figure 4.1.

La nature chimique du catalyseur change, au cours de la réaction. L'état final dépend de l'histoire de l'expérience suivie pour le catalyseur (Sévérité, T, P, abrasion). C'est à dire, le temps et la façon de la réduction dans le système. La taille du grain de cristallite est un indicatif de ce parcours du catalyseur.

Catalyseur	Identification	Phases détectées			
		CuO	ZnO	Cu	Autres
Catalyseur	Catalyseur neuf	+	+	-	Graphite
28.05.05	Après l'essai du 280505	+	+	+	
01.06.05	Après l'essai du 010605	+	+	+	-
A22.07.05	Catalyseur neuf	+	+	-	Graphite
B22.07.05	Après synthèse avec syngaz de bonbonnes	+	+	+	-
C22.07.05	Après synthèse avec syngaz de gazéification	+	+	+	-
B13.09.05	Catalyseur neuf	+	+	-	Graphite
A21.09.05	Catalyseur après 30 h de réduction	-	+	+	Graphite
B22.09.05	Catalyseur après 1.6h de synthèse avec syngaz de bonbonnes	-	+	+	Graphite
C22.09.05	Après 2 h de synthèse avec syngaz des bonbonnes et 1 h de syngaz de gazéification	-	+	+	Graphite
D22.09.05	Après 4 h de synthèse, 2h avec gaz de bonbonnes et 2 h avec syngaz de gazéification	-	+	+	Graphite

Tableau 4.5 Analysés aux RX du catalyseur sans réduire
Légende des colonnes « phases détectées » (-) absent, (+) présent

Le cuivre métallique est présent sous forme de cristallites de l'ordre de 60 à 80 Å. Cette grandeur est obtenue selon l'aire sous la courbe dans le spectre respectif (figures 4.1 à 4.5). Le tableau 4.6 montre la taille obtenue lors des analyses.

Catalyseur Identification	Taille de cristallite de cuivre (Å)
28.05.05	60
01.06.05	80,60
A22.07.05	Pas de cristallite
B2207.05	70
C22.07.05	60
B13.09.05	Pas de cristallite
A21.09.05	68
B22.09.05	67
C22.09,05	66
D22.09.05	66

Tableau 4.6 Taille des cristallites dans le catalyseur

Une analyse élémentaire a été effectuée sur les échantillons de l'essai du 22.09.2005. Les résultats sont présentés au tableau 4.7.

Catalyseur Identification	Analyse élémentaire
B13.09.05	O, Cu, Zn, Al, C
B22.09.05	O, Cu, Zn, Al, C
C22.09.05	O, Cu, Zn, Al, C
D22.09.05	O, Cu, Zn, Al, C, Cl, Si, S

Tableau 4.7 Résultats des analyses élémentaires

4.6 Discussion des résultats de l'activation du catalyseur

La mesure de la quantité d'eau pendant la réduction a été suivie d'une façon rigoureuse dans les deux derniers essais. Pour celui du 27.07.05, la quantité d'eau calculée par stoechiométrie de l'équation 4.1 est de 243 ml H₂O. Pendant la période de réduction, la quantité totale d'eau condensée était 29.5 ml. Une autre partie de l'eau non condensée par le refroidisseur et le condenseur (donc entraînée avec le gaz de sortie) pendant le conditionnement a été mesurée. Cette quantité a été quantifiée en utilisant le tube détecteur d'humidité dans le gaz Matheson-Kitagawa. Cette mesure représente l'eau qui est entraînée dans l'écoulement gazeux à la sortie du réacteur.

Si on considère que cette eau est obtenue pendant les 44 heures de conditionnement, la quantité d'eau non condensée obtenue serait 151 ml. Alors, le volume total d'eau condensée et non condensée obtenues tout au long de la période de conditionnement est de 180 ml. Une réduction égale à 74% a été faite. En se basant sur le résultat de la diffraction des rayons X pour cette partie de l'essai, figure 4.3, effectué deux jours après le test, le pic du CuO a une haute intensité, donc la réduction du catalyseur n'était pas complètement terminée. Cela a conduit à une faible productivité de méthanol pendant la partie de synthèse de cet essai.

Le catalyseur a continué à se réduire pendant l'étape de synthèse ce qui est apparu dans l'analyse de diffraction de rayons X à la figure 4.4.

Il a eu plus d'échantillonnages pendant la période de réduction pour le test du **22.09.05**. La quantité d'eau condensée était de 91 ml ; la quantité d'eau entraînée avec le gaz de sortie, obtenue par mesure avec les tubes est de 170 ml. Alors le total est de 261 ml, qui est une quantité plus haute que celle attendue par la stoechiométrie. Ceci, peut être expliqué par la précision dans les prises de mesures. Aussi ce chiffre est considéré comme un indicatif d'une bonne réduction du catalyseur. La considération précédente a été confirmée par l'analyse des rayons X, dans la figure 4.5.

Un autre critère important est la production de méthanol lors de l'étape de la synthèse dans l'essai.

Le tableau 4.8 indique la confirmation de l'activation du catalyseur par ce critère.

Date du test	Production du méthanol
27.01.05	+
12.05.05	-
31.05.05	-
22.07.05	-
22.09.05	+

Tableau 4.8 Production du méthanol après la réduction.

Légende des colonnes « Production du méthanol » (-) absent, (+) présent.

Dans les trois tests où il n'y a pas une production de méthanol, le manque d'activation du catalyseur était la cause principale de la défaillance. La possible raison de la non activation du catalyseur sont : d'une part, le temps de la réduction. Dans le premier essai la durée du conditionnement était de 37 h et dans le dernier de 43 h. Alors que dans les tests du **12.05.05** et du **31.05.05** les temps étaient de 12 et de 15 h respectivement. D'autre part, il y a eu l'absence d'une étape de polissage à la fin du conditionnement, comme le montre le test du **22.07.05** qui fait voir la nécessité d'une étape de polissage final pour l'activation du catalyseur, parce que le temps requis pour cette activation était de 46 h.

En conclusion, la procédure suivie pour la réduction in situ du catalyseur semble être adéquate si elle est suivie strictement . Cette affirmation est basée sur la taille du cristallite déterminée par l'analyse de diffraction de rayons X et la production du méthanol lors de la synthèse.

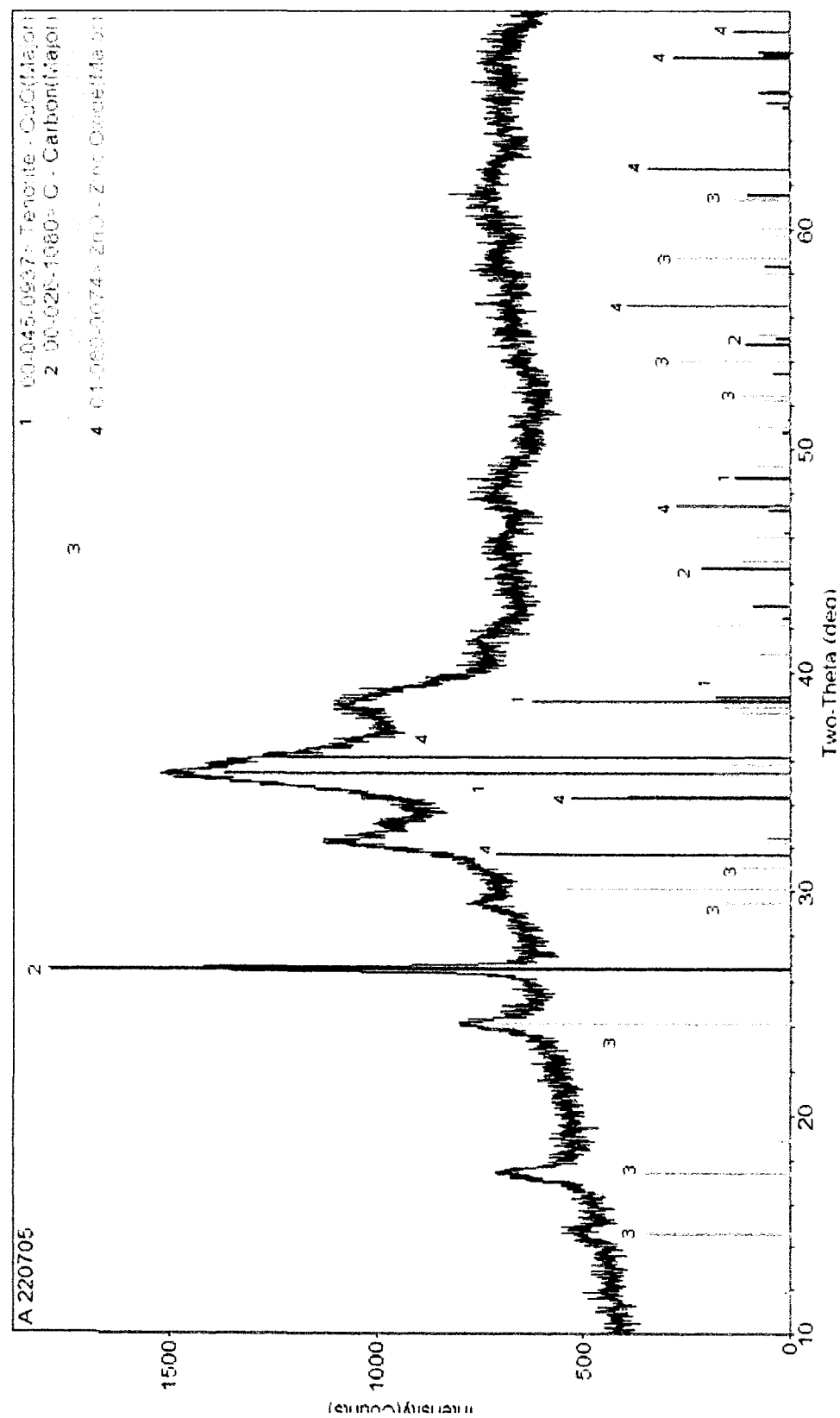
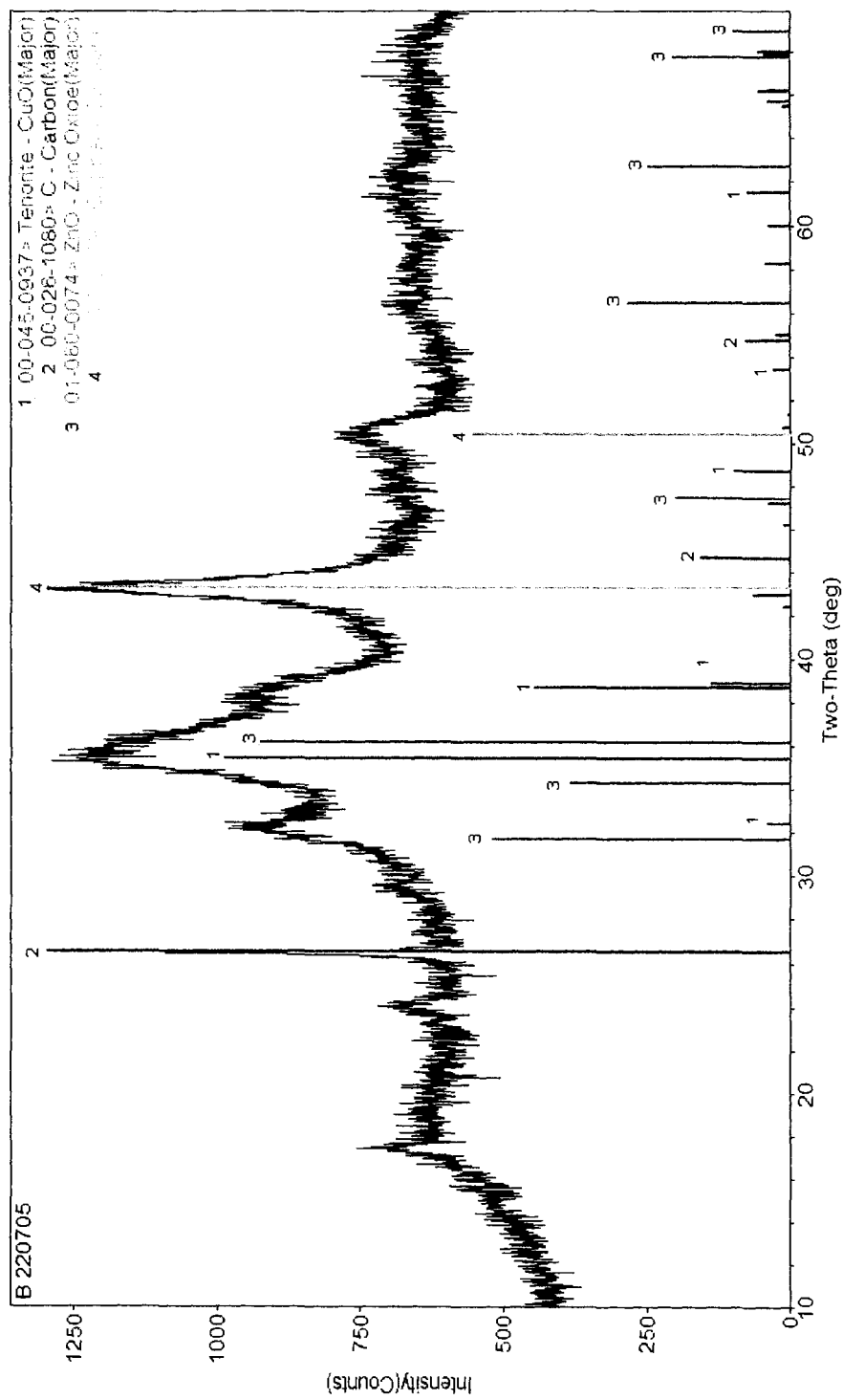


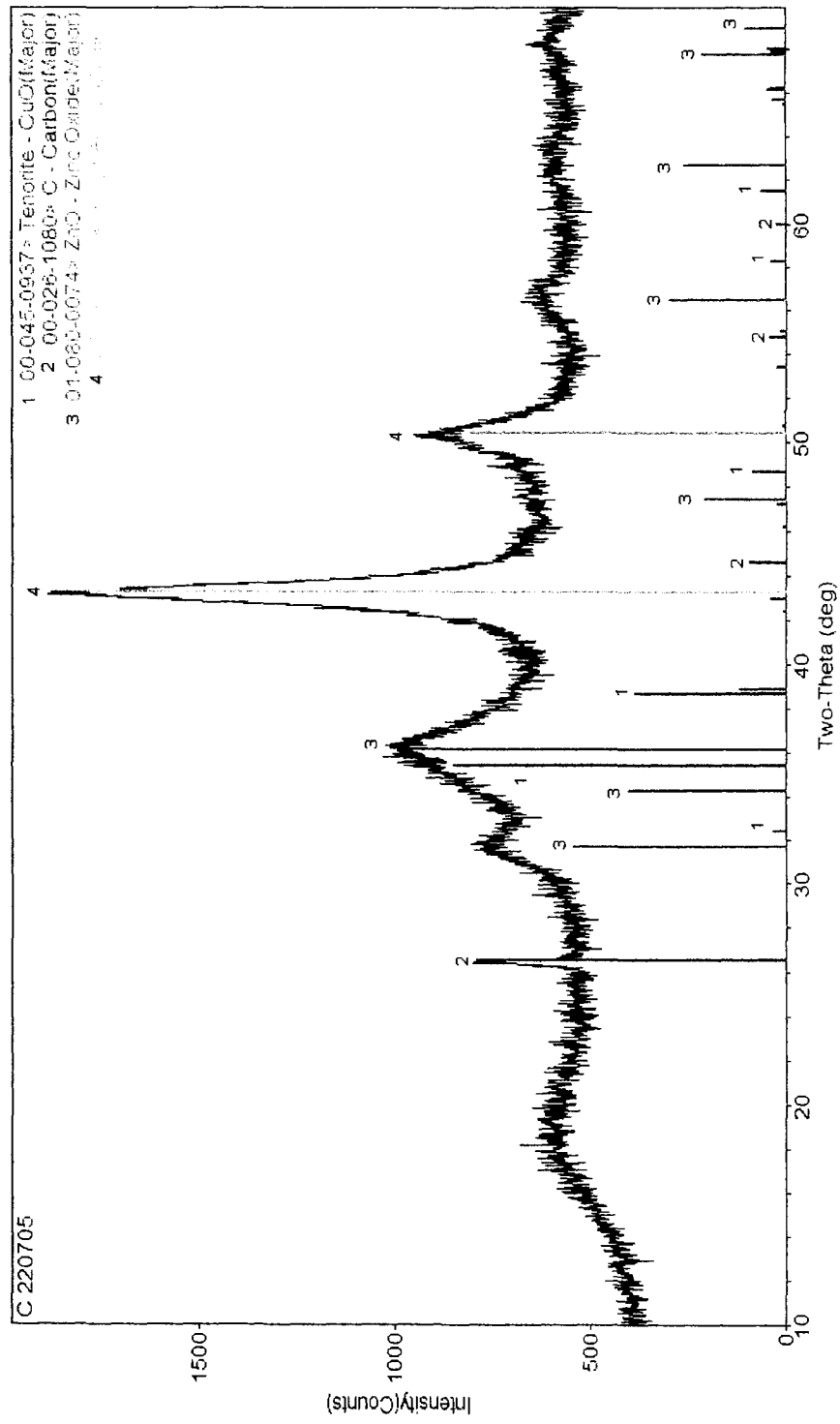
Figure 4.2 Analyses RX du caalyseur 22.07.05



UdeS/MSI/LCG/CCM

<c:\DATA\2005\Chornet\Ruben> jeudi, juillet 28, 2005 02:05p (MDI/JADE7)

Figure 4.3 Analyse RX échantillon B 22.07.05



UdeS\\MSI\\LCG\\CCM

<c:\DATA\2005\Chornet\Ruben> jeudi, juillet 28, 2005 02:11p (MDI\JADE7)

Figure 4.4 Analyse RX échantillon C 22.07.05

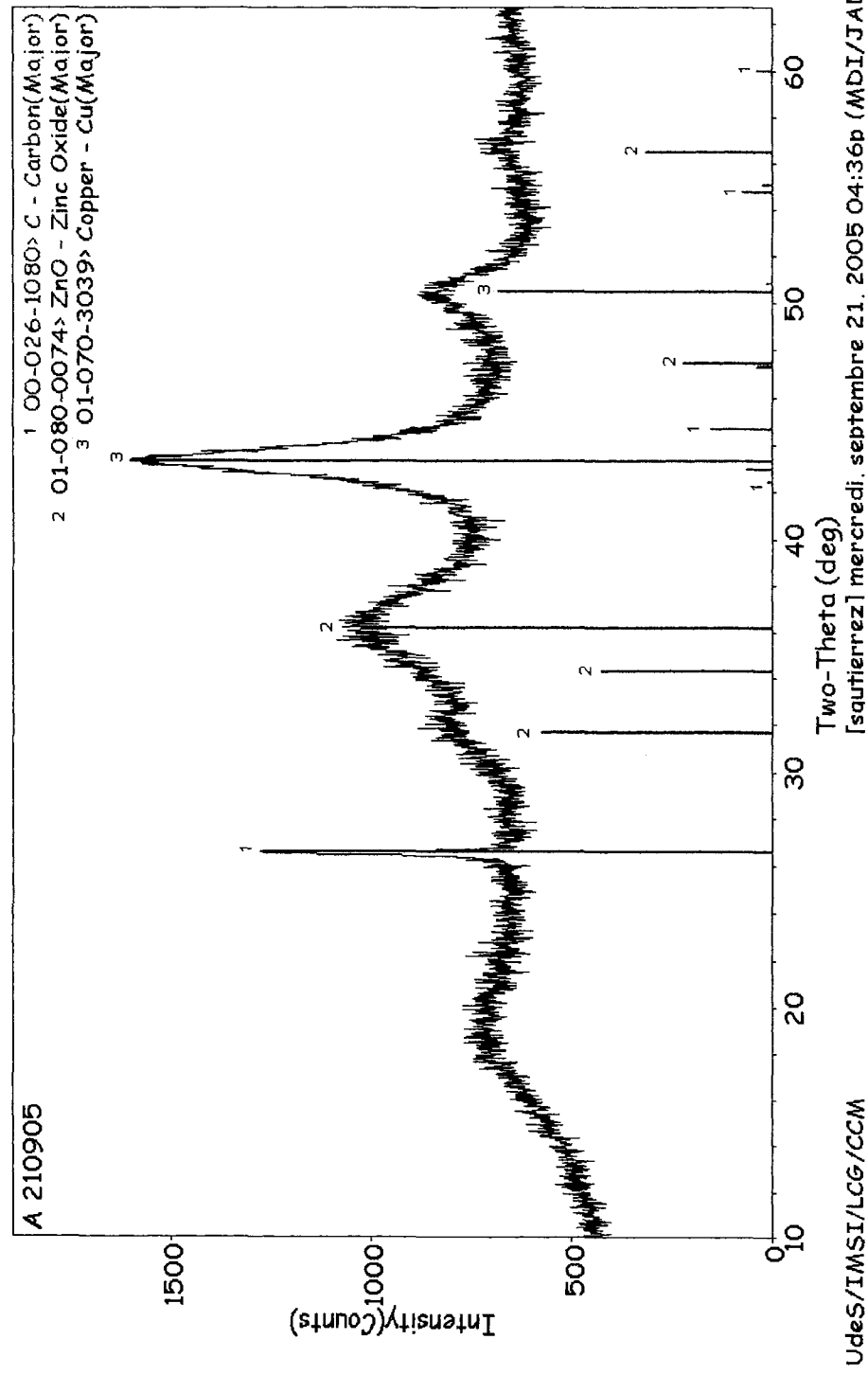


Figure 4.5 Analyse RX échantillon A 21.09.05

5 Production de méthanol

Ce chapitre décrit les tests effectués et les résultats obtenus pour la synthèse du méthanol. Deux types de gaz ont été utilisés pour la production du méthanol : un mélange provenant des bonbonnes d'hydrogène, de monoxyde de carbone, de dioxyde du carbone et d'azote ainsi que le syngaz produit lors de la gazéification des résidus solides. Ce chapitre montre premièrement la description des essais effectués et deuxièmement il présente et discute les résultats.

5.1 Essais de production du méthanol

Il y a eu cinq essais pour la production du méthanol. La production du méthanol commence avec le conditionnement du catalyseur et est suivie de la synthèse du méthanol. La durée de chacun des tests est montré dans le tableau 5.1. La durée des essais change dû à des conditions d'opération différentes dans chaque essai et aussi a des problèmes techniques rencontrés qui ont dû être résolus en cours d'expérience. Entre chaque test, il a eu enlèvement du mélange catalyseur-huile et nettoyage du réacteur. Sauf dans la deuxième expérience ou le catalyseur de la première expérience a été utilisé une deuxième fois dans l'étape de synthèse.

Essai date	Essai Identification	Durée, h
270105	MeOH270105	1.5
120505	MeOH120505	3.25
310505	MeOH310505	1
270705	MeOH270505	1.53
220905	MeOH220905	4

Tableau 5.1 Dates, Essai identification et durée des tests

Les conditions d'opération dans tous et chacun des tests sont montrées dans le tableau 5.2. L'opération de synthèse du méthanol, dans tous les cas, suit immédiatement la réduction du catalyseur.

Le gaz alimenté et celui qui sort du réacteur à trois phases, ont été analysés en utilisant un chromatographe du type HP 5890, à l'aide d'un détecteur à conductivité thermique (TDC), qui est capable d'analyser les composantes suivants : H_2 , N_2 , O_2 / Ar, CH_4 , CO , CO_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 et C_3H_8 .

Tableau 5.2 Conditions d'opération d'essais

No.	Date	Débit Total		Mélange du gaz % vol				H_2/CO	Temp., ° C
		Scfm	Sm^3/m	H_2	N_2	CO	CO_2		
1	27.01.05	7,5	0,2143	39	50	11	0	3	225-228
2	12.05.05	12,6	0,3600	14 ^{a)}	47 ^{a)}	21 ^{a)}	18 ^{a)}	0.68 ^{a)}	220
				7 ^{b)}	61 ^{b)}	10 ^{b)}	22 ^{b)}	0.71 ^{b)}	
				14 ^{c)}	30 ^{c)}	20 ^{c)}	36 ^{c)}	0.67 ^{c)}	
3	31.05.05	13	0,3714	15	61	9	15	1,81	249
4	27.07.05	6.3-4.4	0,1800	13	60	14	13	0,92	223-240
5	22.09.05	7.25		22	54	11		2	240
		7.25		21	45	21	13	1	240
		14.74		10	64	9	13	1.11	250
		15.24		22	58	7	17	3.14	250

Dans le tableau, S représente des conditions standards : 25 C et 1 atm (absolue).

La production d'eau a été mesurée de deux façons : A) à partir de la quantité obtenue dans le condensat. L'eau condensée est sous forme d'émulsion liquide avec l'huile du réacteur (dont les *légers* condensent aussi) ainsi que du méthanol produit; B) Avec la prise de mesure de la quantité d'eau entraînée avec le gaz de sortie du condenseur. Le condensât est soumis au test de xylène pour vérifier la quantité d'eau obtenue lors de la synthèse. La quantité d'eau dans l'écoulement a été mesurée à l'aide des tubes Matheson-Kitagawa Toxic Gas Detector avec une plage de détection de 1.7 - 33.8 mg/l. Après avoir déterminé et séparé l'eau de la phase, 1 µL du reste du condensât est analysé par GC/MS à l'Université de Sherbrooke. L'analyse détermine l'existence et la pureté du méthanol dans le produit. D'autres produits qui peuvent être trouvés sont : eau, huile (Drakeol), des alcools comme l'alcool éthylique, butanol et quelques traces des alkenes et alcanes.

5.2 Production du méthanol

Les compositions de l'alimentation dans les divers essais sont montrées au tableau 5.2. Dans tous les cas la production du méthanol commence après la activation du catalyseur.

Les quantités du méthanol obtenues au cours de ce test et dans les tests suivants sont montrées au tableau 5.3

5.2.1 Essai 27.01.05

Le premier test a été réalisé le 27.01.05. La source du syngaz d'alimentation provenait des bonbonnes. La pression dans le système était fournie seulement par la pression du gaz à la sortie des bonbonnes, c'est à dire sans passer par le compresseur. L'objectif dans ce test était de tester le fonctionnement général du système. Dans ce test le CO₂ n'a pas été utilisé. Le ratio H₂/CO était de 2.8. La concentration du slurry était de 35% ((g catalyseur / g huile) * 100).

Le contrôle des débits, avec les débitmètres utilisés a été difficile causant une fluctuation de la composition des différents gaz injectés dans le réacteur. Suite à ce test, un mélangeur statique et des nouveaux débitmètres ont été ajoutés.

La confirmation de la production du méthanol a été effectuée à l'aide du chromatographe localisé à l'Université de Sherbrooke. La figure 5.1 (voir page 91) montre le pic obtenu pour ce test. Le pic sorti aux 3.56 minutes de l'analyse a été comparé avec la bibliothèque (figure 5.2) du logiciel du GC et le patron du mélange d'huile avec du méthanol. Cette procédure a confirmé la présence du méthanol.

5.2.2 Essai 12.05.05

Le deuxième test a eu lieu le 12.05.05. Le catalyseur utilisé était celui du test précédent. Celui-ci est demeuré dans le réacteur avec de l'azote à 8.27 bar (120 psi) pour empêcher l'oxydation du cuivre. Le catalyseur a été soumis au même processus de conditionnement que celui du 27.01 2005. Les conditions d'opération sont indiquées dans le tableau 5.2. L'ajustement du mélangeur statique et le changement de certains débitmètres à flotte par des débitmètres massiques électroniques -afin d'avoir un mélange de gaz stable et représentatif de la réalité- constituent des modifications majeures faites au système.

Lors de cette opération, le mélange de gaz a été préparé à base pression à partir des bonbonnes. Le mélange est allé au compresseur. Ce dernier a comprimé le gaz à 950 psi vers le réacteur. De cette façon les tests avec bonbonnes pouvaient durer plus longtemps avec moins de bonbonnes. La composition du mélange alimenté était ajustée pour simuler la composition du syngaz obtenu lors de la gazéification des résidus solides urbains ainsi que d'autres matières premières. Le temps d'alimentation de chaque mélange est: 35 min pour le mélange (a), 1 h 43 min pour (b), et 57 min pour (c). Voir tableau 5.2 .

Dans le condensât obtenu, il n'y pas eu de méthanol. Il est possible qu'une faible quantité de méthanol produit a été entraînée par le gaz. La perte totale d'activité du catalyseur, (il est resté en dehors de fonctionnement, même si des mesures pour empêcher sa désactivation, absence d'oxygène, ont été prises) a été constaté comme due à la sédimentation et agglomération du catalyseur en bas du réacteur, ce qui a empêché sa réduction.

5.2.3 Essai 31.05.05

Le troisième essai a été effectué le 31.05.05. Le conditionnement du catalyseur (nouveau batch) a été complété selon les conditions précisées au chapitre 4. Les conditions d'opération lors de la synthèse sont montrées au tableau 5.2. L'alimentation pendant la première partie de l'essai a été originée à partir des bonbonnes, afin d'assurer certaines conditions déjà connues. L'autre partie de la synthèse a été faite à partir du gaz provenant directement de la gazéification des déchets solides urbains.

Le condensât obtenu avec l'alimentation de gaz des bonbonnes a été analysé dans le condensât afin de savoir si les conditions du procédé étaient correctes, ceci avec la procédure de laboratoire établie pour une identification rapide du méthanol. Voir annexes.

La méthode d'analyse du liquide a indiqué l'absence de méthanol. Suite à cette détermination, le test avec du gaz de la gazéification s'est poursuivi tel que prévu. La quantité de condensât (presque de l'huile) était élevée : 880 ml, il aurait donc fallu ajouter 2 L d'huile (Drakeol 7) pour revenir aux conditions de slurry fixées au départ. La possible cause de l'échec de la production est le manque d'une période de polissage pour la réduction du catalyseur, s'est montrée nécessaire pour la production du méthanol. La quantité d'huile ajoutée a aussi modifié la concentration du slurry. Le test pour la confirmation de l'existence du méthanol avec l'analyse chromatographique du condensât a confirmé le manque de méthanol dans l'échantillon après avoir ajoutée l'huile.

5.2.4 Essai du 27.07.05

Le 27.07.05, le quatrième essai a été effectué. L'alimentation a été faite à partir des bonbonnes et avec la gazéification des résidus solides urbains. La production du méthanol a eu lieu mais en faibles quantités. Encore une fois le manque de polissage pendant l'activation du catalyseur est considéré comme le problème majeur.

Ceci est montré par les analyses faites sur le catalyseur suite à la production avec le gaz des bonbonnes et avec le gaz de la gazéification où l'intensité du pic de Cu augmente après l'étape considérée comme de production.

Également la rupture de la plaque de distribution du gaz en bas du réacteur, a changé l'hydrodynamique (vitesse, taille des bulles, turbulence, brassage). De toute évidence, elle n'était pas adéquate. On ne peut pas donc conclure que ce fut le polissage lors de la réduction qui est la cause d'un manque d'activité.

5.2.5 Essai du 22.09.05

Le dernier test a été effectué le 22.09.05. Le déroulement est décrit ensuite. Ce test comporte quatre parties. Chaque partie consiste en un ratio H_2/CO différent. Ceci avec les deux différentes sources d'alimentation de gaz: soit le gaz des bonbonnes soit le gaz de la gazéification des résidus solides urbains. Les compositions pour chaque partie se trouvent au tableau 5.3.

No.	Date	Q scfm	H_2/CO	MeOH l/h
1	27.01.05	7,5	3	0.150
2	12.05.05	12,6	0.6-0.8	0
3	31.05.05	13	1,81	0.85
4	27.07.05	6.3-4.4	0,92	0.32
5	22.09.05	7.25	2	100
		7.25	1	105
		14	1	70
		15	2	140

Tableau 5.3 Production de méthanol.

No.	Date	Q		V. spatiale	Réacteur à trois phases	
				@ T et P standard		
		scfm	Sm ³ /m	Sm ³ /h ,kgcat	T (°C)	P (bar)
1	27.01.05	7,5	0,2143	8,571	230	57.78
2	12.05.05	12,6	0,3600	14,400	230	63.5
3	31.05.05	13	0,3714	14,857	240	68.91
4	27.07.05	6.3-4.4	0,1800	7,200	230	64.08
5	22.09.05	7.25-15.24	0.205-0.431	8.5-18.5	240	64.43

Tableau 5.4 Vitesse spatiale dans les tests.

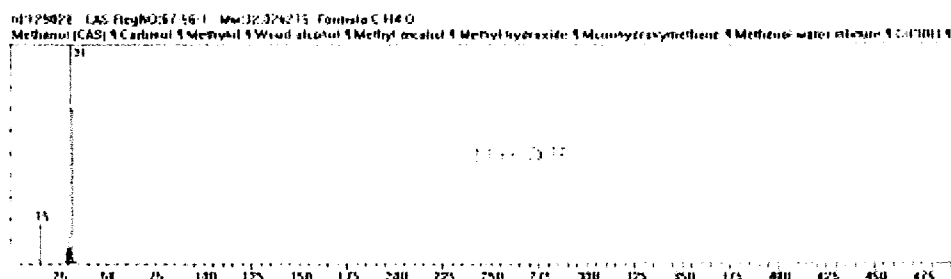


Figure 5.2 Pic du méthanol identifié par la lecture du chromatographe (chromatographe HP 5890 série 2)

5.3 Résultats des essais

L'objectif de la production du méthanol a été accompli avec les deux sources du syngaz utilisées; le mélange des bonbonnes et la gazéification des résidus solides urbains.

Le procédé mis au point a démontré sa capacité de produire du méthanol, même si la composition du gaz utilisée (sans reformage), n'est pas la plus favorable pour la production du méthanol. L'essai qui a eu une attention particulière est celui effectué le 22.09. 2005.

Lors des essais du 31.05.05 et 27.07.05 la synthèse du méthanol n'a pas été réussie. La cause principale est liée au conditionnement du catalyseur. Cette conclusion est obtenue après l'analyse du catalyseur par rayons X. La taille du cristallite et le pic de cuivre ne montrent pas que le catalyseur était prêt pour la synthèse du méthanol.

Dans le test du 22.09.05, l'activation du catalyseur a été rigoureusement surveillée pour garantir une plus haute production du méthanol. L'alimentation était à partir de gaz des bonbonnes et de gaz provenant de la gazéification. Les compositions du gaz à chaque étape sont indiquées au tableau 5.5.

Quand l'activation du catalyseur a été confirmée par des analyses (la diffraction de rayons X et la taille du catalyseur ont été faites en prélevant des échantillons pendant la réduction), l'alimentation a commencé. Chaque étape des tests a eu une durée d'une heure. Les quantités de condensât obtenues dans chacune des périodes de travail sont montrées au tableau 5.6

Composition du syngaz 22 .09.05	Bonbonnes		Gazéification des résidus urbains	
	Étape 1	Étape 2	Étape 3	Étape 4*
H ₂ (vol%)	22	21	12	22
CO (vol%)	11	21	7.1	7
CO ₂ (vol%)	13	13	13	13
N ₂ (vol%)	54	45	58	49
Ratio H ₂ /CO	2.00	1.00	1.64	2.92
Ratio H ₂ /(CO+1.5CO ₂)	0.72	0.52	0.45	0.81

* Enrichi en H₂ avec des bonbonnes. Dans les essais 3 et 4 seulement les composantes principaux ont été considérés.

Tableau 5.5 Composition et source de l'alimentation de l'essai du 22 .09. 2005

22.09.05	Quantité de condensats (ml)	Pourcentages du méthanol dans l'échantillon (vol%)
Étape1	100	70
Étape 2	105	52
Étape 3	70	52
Étape 4	140	85

Tableau 5.6 Pourcentages du méthanol dans le condensât

Les résultats pour cet essai sont montrés au tableau 5.7. Dans le tableau 5.8 sont indiqués les résultats obtenus lors de la simulation avec HYSYS. La simulation a été effectuée en considérant que la réaction arrive à l'équilibre. Ce qui représente le maximum de méthanol pouvant être produit.

22.09.05	MeOH Productivité, gmol/kg-h	CO Conversion %
Étape 1	2.44	6.12
Étape 2	1.96	2.86
Étape 3	3.3	6.79
Étape 4	5.43	8.7

Tableau 5.7 Résultats de l'essai du 22.09.2005

HYSYS réaction à l'équilibre	CO Conversion à l'équilibre %	MeOH Productivité gmol h-gcat
Étape 1	22.16	8.47
Étape 2	16.68	12.17
Étape 3	8.97	4.47
Étape 4	24.51	12.53

Tableau 5.8 Résultats de la simulation à l'équilibre, avec le logiciel HYSYS

Le syngaz utilisé pour l'essai du 22.09.05, (étapes 3 et 4) a été produit par la gazéification des résidus solides urbains en utilisant de l'air comme agent d'oxydation partielle. La composition du syngaz obtenu n'est pas la plus adéquate pour la production de méthanol, vu le haut pourcentage d'azote : 58 et 64% en volume.

Le choix de l'enrichissement de l'air en O_2 pour réduire la proportion de N_2 et le choix du reformage à la vapeur afin d'éliminer les hydrocarbures et d'augmenter le ratio H_2/CO doivent être considérées dans le futur pour augmenter la quantité du méthanol produit par unité massique de biomasse à l'entrée. .

La production la plus efficace a eu lieu, avec un ratio $H_2/CO \approx 2$ (étape 1 et étape 4) tel qui est montré au tableau 5.7. Il est clair que la conversion de CO et la productivité en méthanol sont reliées au ratio H_2/CO pendant la synthèse. L'obtention d'une conversion plus haute avec un pourcentage plus élevé d'hydrogène, est en rapport avec la création d'un environnement favorable d'hydrogène autour de la particule du catalyseur. .

La simulation avec HYSYS a été effectuée en considérant l'équilibre de la réaction $CO + 2 H_2 = CH_3OH$. La simulation ne considère pas les réactions non désirées, qui réduisent la production du méthanol. Les conditions (P et T) sont les mêmes que celles des essais antérieurs. Voir tableau 5.5. Les résultats de la simulation sont montrés au tableau 5.8.

La comparaison des résultats entre la simulation avec le logiciel HYSYS et les résultats obtenus, indique que la performance du réacteur à trois phases peut être améliorée.

Les possibles raisons des conversions plus faibles obtenues lors des essais à Enerkem que par simulation à l'équilibre sont dues à l'hydrodynamique, le mixage et la taille des bulles.

Le taux de rétention et la taille des bulles ont été calculés en accord aux corrélations indiquées au chapitre 3. Il faut remarquer que pendant l'essai (dans le réacteur à trois phases), aucun appareil n'a pas été utilisé pour corroborer les données de la taille des bulles.

Les résultats des modèles trouvés dans littérature sont montrés au tableau 5.9. Selon les modèles, la taille maximale de bulle est de 3.1 cm, ce qui représente le 59 % du diamètre de la colonne. Cette dimension est trop grande et indique que le régime se rapproche du lit pulsé (slug flow). Dans ce cas, le régime de ce système indique qu'une partie de la colonne est occupée seulement par le gaz. Cela diminuera notamment la conversion du syngaz à cause du manque de contact avec le catalyseur même s'il y a des particules de catalyseur entraînées par la bulle.

Corrélation	Taille des bulles cm	Taux de rétention (7 et 15 SCFM) (%)
Krishna R. 2001	2.6	70-71
Ursenau M. 2001	-	29-41
S. Fan 1999	3.1	-
Hikita A. 1980	-	18-26

Tableau 5.9 Taille des bulles et taux de rétention

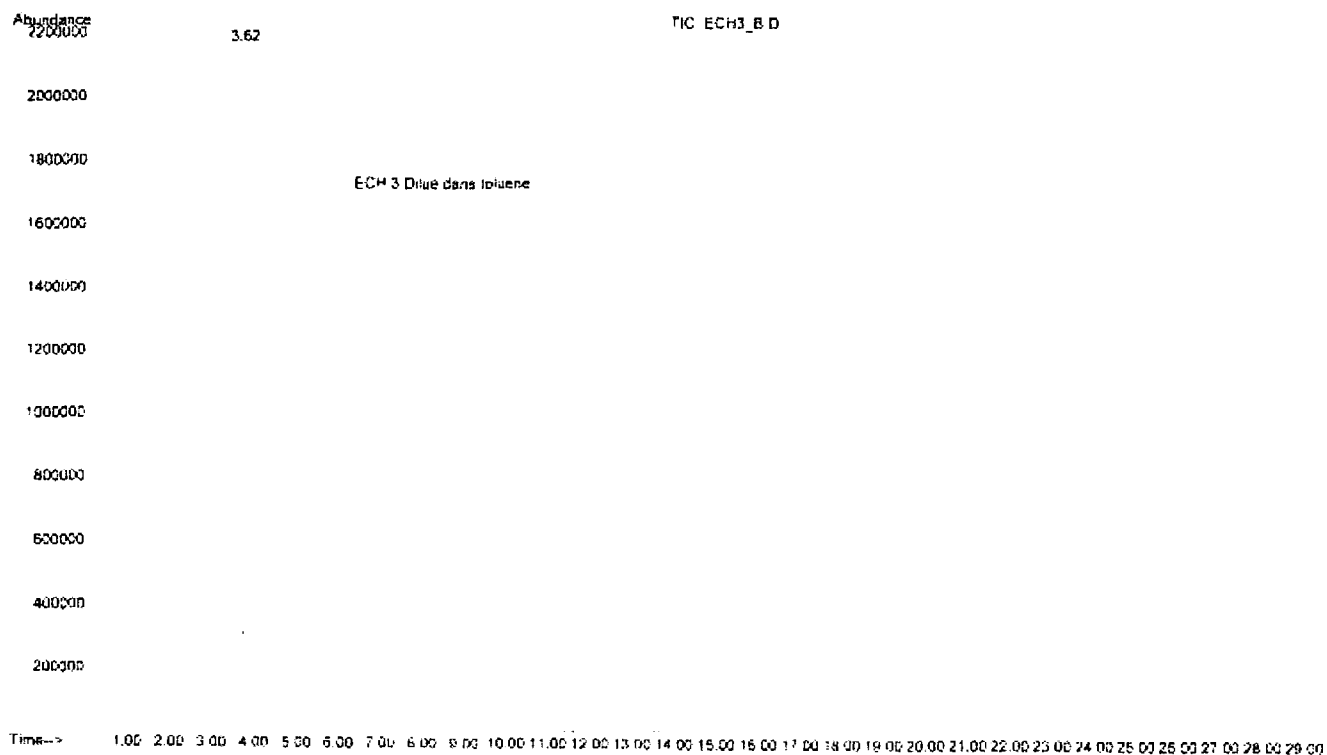
Il est à noter la réaction parallèle qui a eu lieu dans l'essai du 22.09.05, soit, l'hydrogénation du propylène et de l'éthylène, qui font partie du syngaz de la gazéification. Cette réaction a eu lieu aux conditions d'opération de l'essai 4 effectué le 22.10.2005. L'indication de l'apparition de cette réaction a été faite par l'analyse chromatographique du gaz à l'entrée et à la sortie du réacteur. Les concentrations sont montrées dans le tableau 5.10. Une partie du H₂ disponible pour la synthèse du méthanol, était utilisé pour la réaction d'hydrogénation en détriment de la première.

Composant	Entrée % mol	Sortie % mol
Éthylène	2.4	<0.01
Éthane	0.49	2.98
Propylène	0.3	0.05
Propane	<0.01	0.5

Tableau 5.10 Pourcentages d'éthane, d'éthylène, de propane et de propylène dans le système

Figure 5.1 Chromatogramme qui montre la présence du méthanol dans le condensât obtenu.

File : D:\GC_MS\DATA\ENERKEM\ECH3_B.D
Operator : M.TroTtier
Acquired : 10 Feb 2005 9:31 using AcqMethod ENERKEM
Instrument : CSS Instr
Sample Name: ECH3 dilué dans toluène
Misc Info :
Vial Number: 1



Conclusions

La production du méthanol dans un réacteur à trois phases a été effectuée en utilisant deux sources d'alimentation pour le réacteur : (a) Un gaz mélangé à partir des bonbonnes de hydrogène, de monoxyde du charbon et de dioxyde du charbon; et (b) le syngaz de la gazéification avec de l'air des résidus solides urbaines.

Le travail présenté dans ce document implique la conception du réacteur à trois phases et les sous systèmes pour son fonctionnement, ainsi que le couplage de ceux-ci avec le système de gazéification déjà existant.

Les résultats du conditionnement du catalyseur aussi montrent que la procédure suivie pour la réduction du catalyseur a réussi à activer le catalyseur selon les deux critères suivis : la taille du cristallite du catalyseur et la production de méthanol.

Bien que cette réduction a été effectuée avec des gaz purs (à partir des bonbonnes), le défi est l'essayer, avec le syngaz après reformage.

Les résultats obtenus lors des essais montrent que la conversion du CO présent dans le syngaz a été de 70% de la conversion calculée (par simulation) à l'équilibre. Même si les résultats ont été obtenus avec un nombre limité d'essais, ils montrent que le couplement de la production de méthanol avec le syngaz provenant de la gazéification des résidus a du potentiel.

Pour améliorer la conversion du CO et la productivité du méthanol : l'hydrodynamique du réacteur utilisé doit être améliorée. Ceci pour produire un meilleur contact entre le catalyseur, l'huile et le gaz.

Le rôle de la taille des bulles dans le réacteur à trois phases, serait à étudier dans le réacteur. Ceci aiderait le design et l'optimisation du distributeur, un point essentiel pour passer à l'échelle industrielle.

Une étude plus extensive des vitesses spatiales devra être faite étant donné son incidence sur la productivité et la conversion.

Travailler avec air enrichi en O_2 , augmentera la productivité du méthanol en augmentant les pressions partiales de CO et H_2 . D'après les essais il apparaît clair que le reformage du syngaz pour la conversion des hydrocarbures en CO et H_2 devient incontournable.

Annexe 1 Procédé pour le broyage du catalyseur

Nettoyage du moulin

Le nettoyage du moulin a été effectué avec une petite brosse et l'aspirateur. Pour éviter des résidus qui peuvent rester dans le moulin, il a été nettoyé avec de l'éthanol.

1. Pesage du catalyseur

Les 2 kg de catalyseur ont été divisés en lots de 250 g, ceci pour faciliter le travail et éviter les pertes pendant la réduction de la taille.

2. Réduction de taille

Les premières 250 grammes ont été mis sur l'entrée du moulin, après celui-ci a été allumé et la vanne d'alimentation a été ouverte. L'équipement a travaillé pendant 5 minutes. Pour laisser déposer toute la poudre du catalyseur, il a fallu attendre 5 minutes. Le réservoir avec le catalyseur broyé a été retiré du réservoir collecteur, le broyeur a été ouvert et la poudre qui restait dedans a été collectée avec la brosse et réunie avec celle du réservoir.

3. Tamiser le catalyseur

Pour obtenir la taille adéquate, il a fallu tamiser la poudre obtenue lors de la réduction de la taille. Le temps de tamisage a été de 30 minutes. La taille des tamis utilisés était :

Tableau 1

Tamis	Taille (µm)
120	125
140	106
200	75
230	63
Réservoir	petite < 63

4. Séparation des tailles de poudres

Suite au tamisage les particules les plus grossières obtenues dans les tamis 200, 140, 120 ont été réunies pour un deuxième passe de réduction de taille.

5. Deuxième passe de réduction

Les points 2 à 5 ont été répétés jusqu'à l'obtention de la taille désirée.

Résultats du broyage

Tableau 2 Résultats pour les premiers 100 g broyés

Tailles tamis	Ouvertures	Poids d'échantillon retenus	Pourcentages retenus par calcul	Pourcentages cumulatifs
	µm	g	%	100
120	125	27.37	29.16	70.84
140	106	6.20	6.60	64.24
200	75	8.91	9.49	54.75
230	63	13.07	13.92	40.83
Réservoir	<63	42.30	45.07	-

Pourcentage dans la zone d'intérêt = 68.48%

Grammes perdus = 7 g

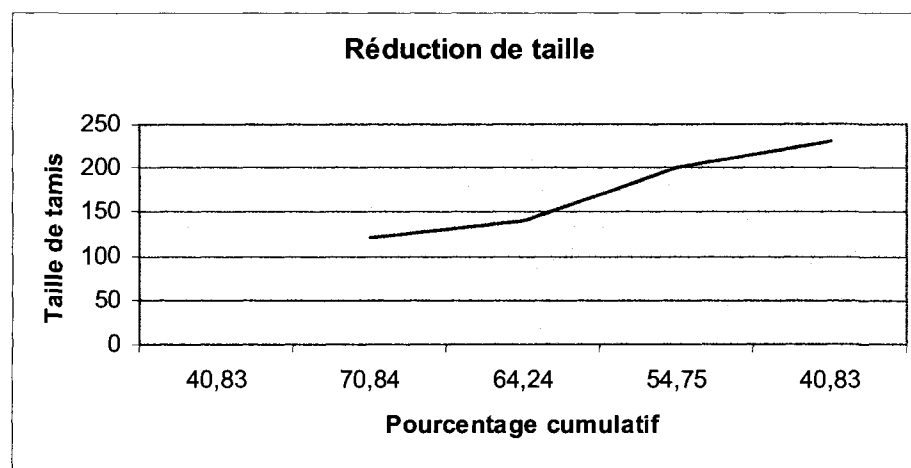
**Figure 1** Pourcentage cumulatif pendant la réduction de taille.

Tableau 3 Résultats finals de la réduction de taille

Poids	Pourcentage	Tailles tamis
1708.34	85.41	Réservoir+230
170.88	8.544	120+140
120.78	6.039	Pertes

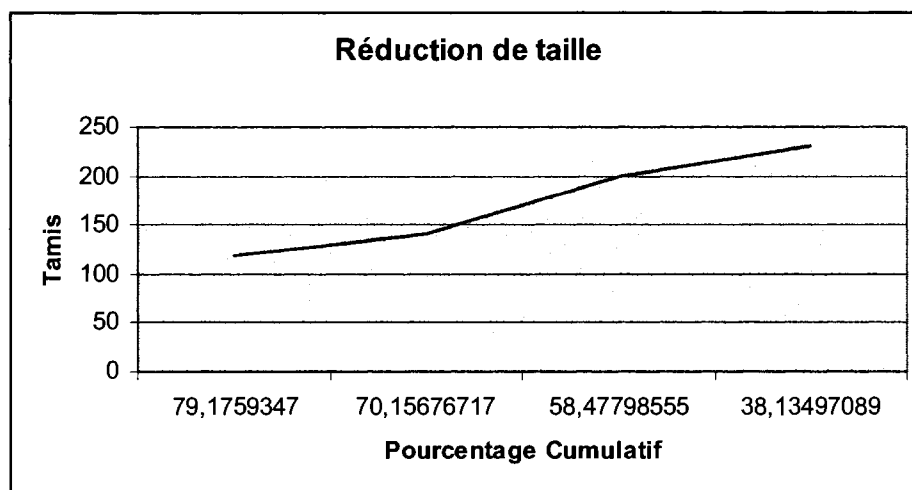


Figure 2 Pourcentage dans la zone d'intérêt= 70.16

Le catalyseur a été broyé et tamisé plusieurs fois, donc il y a eu des pertes chaque fois que l'opération a été répétée. Alors les pertes étaient hautes et la réduction de taille minimale. Le catalyseur a été mis sur des flacons de verre et conservé jusqu'à sa réduction dans le réfrigérateur.

Annexe 2 Détection analytique du méthanol

La détection du méthanol pendant l'opération du système, est de grande importance pour savoir si les conditions de travail sont les adéquats. À cause du manque d'une chromatographe du type GC /au pilote, une méthode de détection dans le laboratoire a été développée.

L'oxydation d'un alcool primaire peut produire soit un aldéhyde, soit un acide carboxylique; en dépendant des conditions de réaction. Un certain nombre des agents oxydants peuvent être utilisés. Une solution de dichromate de sodium à température ambiante

oxydera les alcools primaires en aldéhydes et les alcools secondaires en cétones. À des températures élevées les alcools primaires sont oxydés en acides.

La méthode utilisée pendant la synthèse est décrite ci-dessus:

1. Séparer les phases du condensât
2. Prendre 5 gouttes de la phase lourde
3. Ajouter 10 gouttes d'acide sulfurique dilué (6M)
4. Ajouter 5 gouttes de dichromate de potassium (VI), solution 0.01M
5. Agiter la solution

La solution doit se décolorer pour confirmer la présence des alcools dans le condensât, on suppose que l'alcool prépondérant dans la solution est le méthanol, et on vérifie par analyse chromatographique en laboratoire.

Confirmation par analyse chromatographique en laboratoire

La confirmation de la présence du méthanol et du pourcentage dans le condensât obtenu, est faite dans le chromatographe HP 5890 série 2, détecteur spectre de masse HP 5971 A, avec une colonne HP/5MS de 50 mètres et 0.2 millimètres de diamètre.

La première partie consiste en séparer le condensât. La phase aqueux doit être libre d'huile, pour éviter contaminer le chromatographe s'il reste dans l'échantillon. 1 mL d'échantillon est dilue avec du toluène dans une ampoule de 1.5 mL. La quantité de 1µL est injectée dans le chromatographe. Le chromatogramme obtenu lors de l'injection est comparé avec celui de la bibliothèque du logiciel. Cette partie est faite pour confirmer la présence du méthanol dans l'échantillon.

La quantification du méthanol dans l'échantillon a été faite dans le même chromatographe, sauf que cette fois l'échantillon a été mesuré avec une pipete de 0.5 µL et verse dans l'ampoule de 1.5 mL, le restant est toluène. 1µL est injecté dans le chromatographe, l'abondance de chacun des composés dans l'échantillon est demande au logiciel, cette action a été répété trois fois pour avoir une moyenne de la lecture dans chaque échantillon. Également un patron de méthanol pur a été injecté et aussi l'abondance a été lue. En ayant toutes les données la formule suivante est utilisée pour la détermination de la quantité du méthanol dans chaque échantillon.

$$X_s = \text{Moyenne du standard} \qquad \%MeOH = \left(\frac{X_i}{X_s} \right) * 100$$

X_i = Moyenne de l'échantillon i

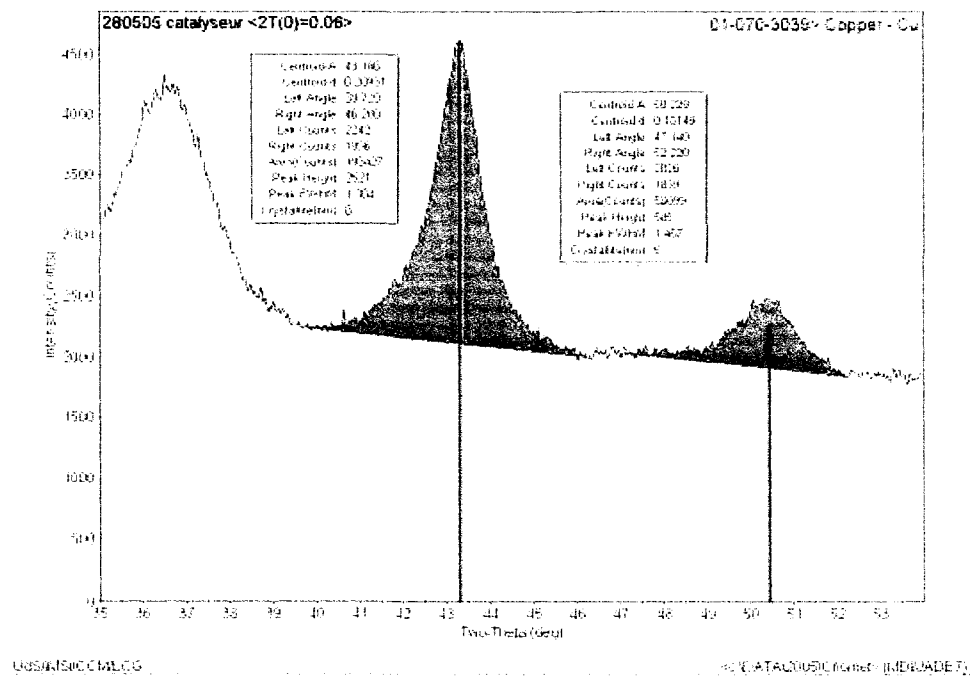
Échantillon	Moyenne (abondance)	% MeOH
Standard	20098207	100
A (220905)	14115356	70
B (220905)	10470692	52
C (220905)	10422285	51
D (220905)	17201057	85

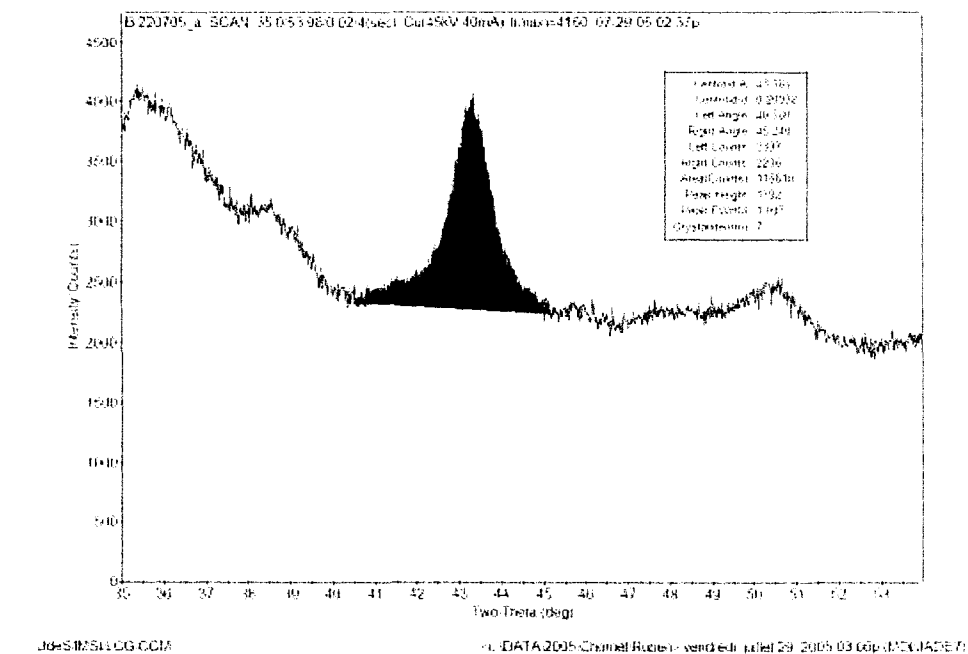
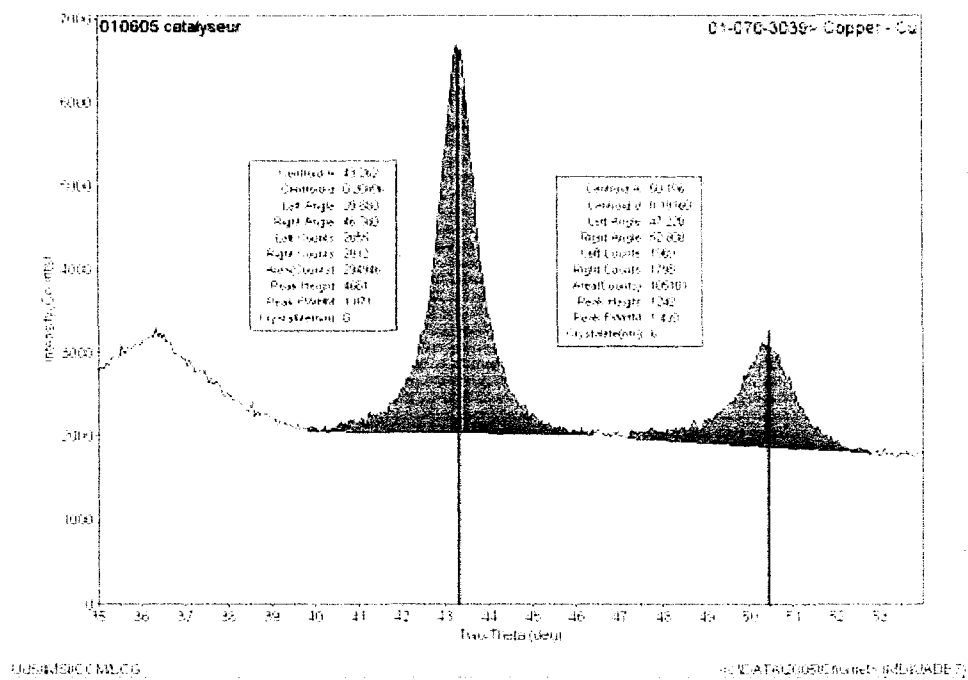
Les données d'abondance dans chaque échantillon sont montrés dans les pages suivantes.

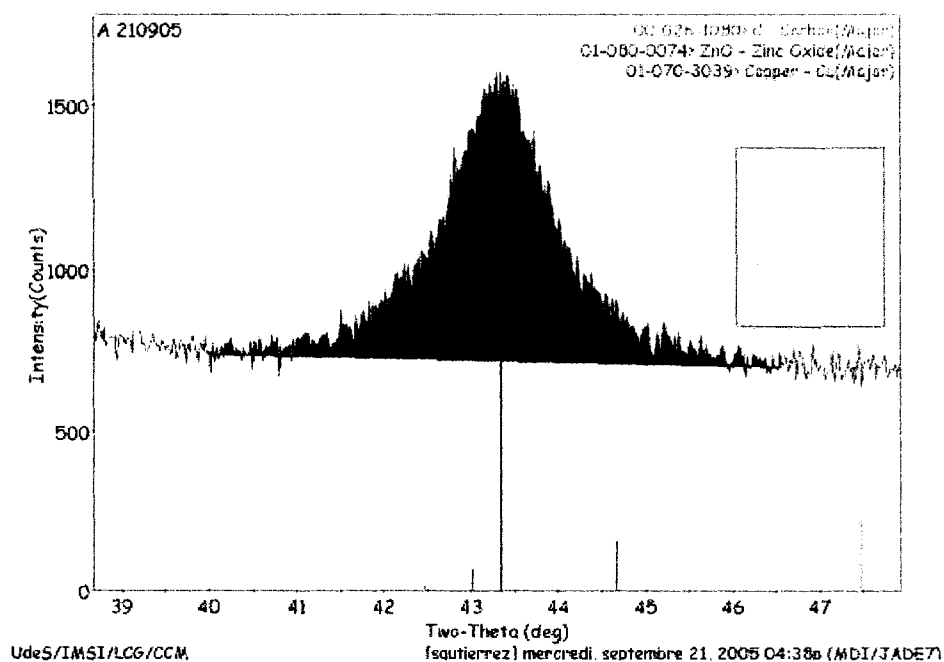
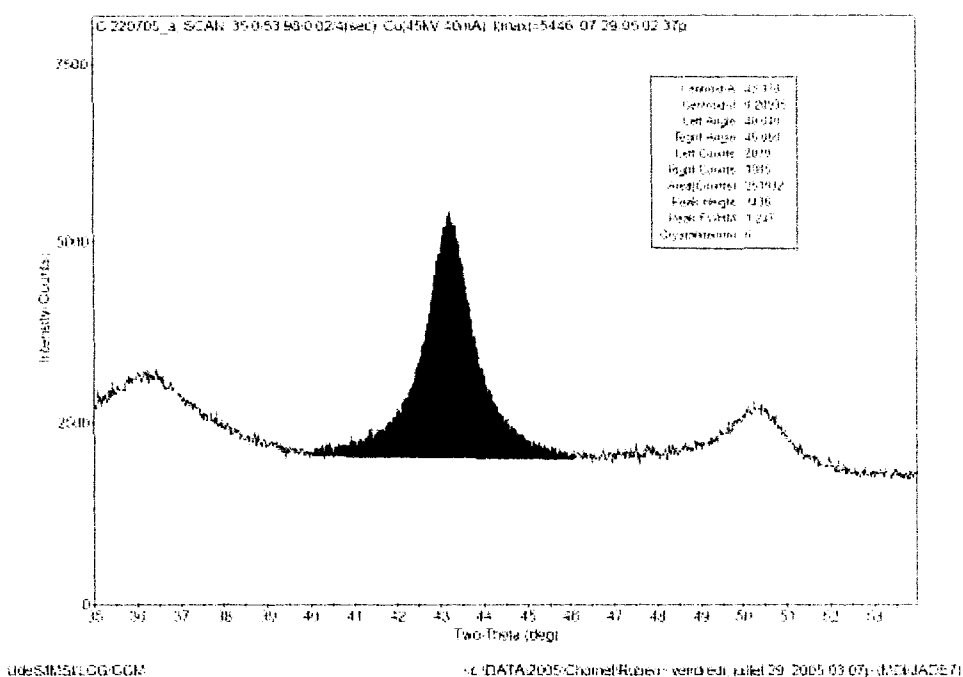
Préparation de l'échantillon pour l'analyse de rayons X.

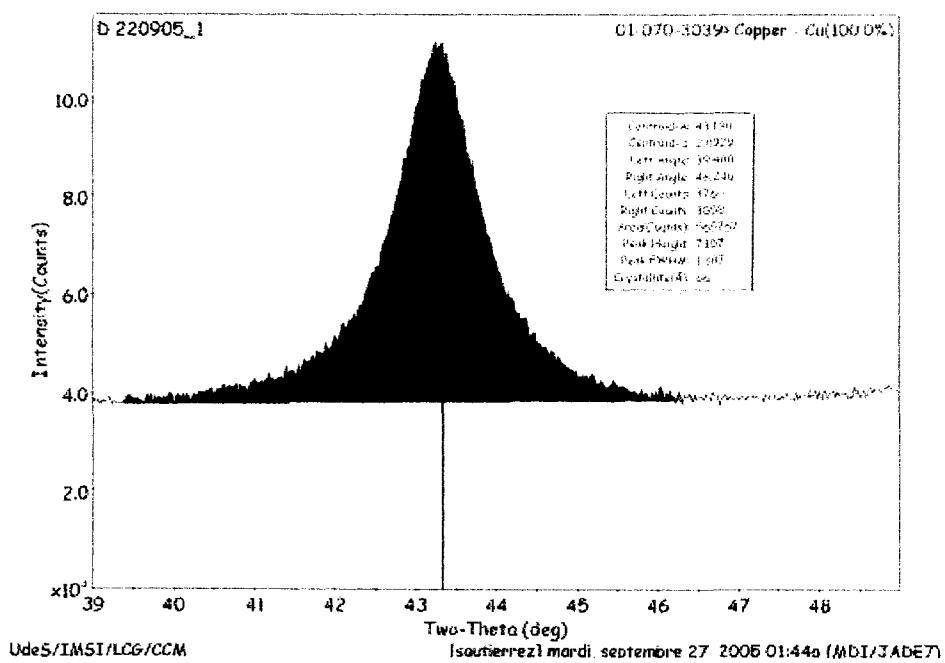
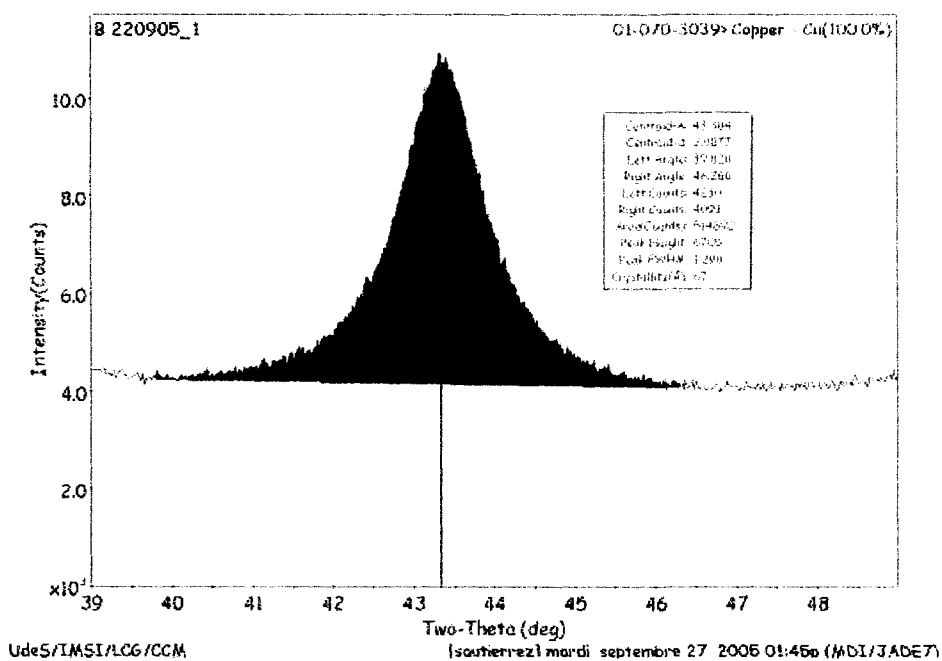
1. Prendre un échantillon de 100 ml de slurry
2. Prendre un filtre asséché dans le four
3. Monter le filtre dans un verre et connecter le vide
4. Vider 10 ml de l'échantillon sur le filtre, le slurry doit être froid
5. Attendre 10 min
6. Au cas où le catalyseur reste avec une apparence huileuse, ajouter un peu d'huile propre pour solubiliser des goudrons qui auraient pu se former dans le réacteur.
7. Fermer le système de vide
8. Mettre le catalyseur dans un flacon propre et fermer le hermétiquement

Annexe 3 Taille des cristallites









Bibliographie

AIR PRODUCTS AND CHEMICALS (2001) *Liquid phase Dimethyl Ether demonstration in the Laporte alternative fuels development unit topical report* January 2001, Prepared for the United States Department of Energy Technology Center, under cooperative agreement no. DE-FC22-92PC90543 and under cooperative agreement no. DE-FC22-95PC93052, 176 p.

AIR PRODUCTS AND CHEMICALS (1990) *Liquid phase methanol Laporte process development unit: modification, operation, and support studies, Topical report revision # 1, task 2.3: Tracer studies in the Laporte LPMEOH PDU*, prepared for the U.S. Department of energy under contract no. DE-AC22-87PC90005, contract period 9 April 1987- 9 October 1990, 56 p.

AIR PRODUCTS AND CHEMICALS (1999) *Commercial-Scale demonstration of the liquid phase methanol (LPMEOH) process: operating experience update*, Prepared for the United States Department of Energy Technology Center, Under cooperative agreement no. DE-FC22-92PC90543, 16 p.

AIR PRODUCTS AND CHEMICALS (1998) *Design and fabrication of the first commercial-scale Liquid Phase methanol (LPMEOH) Reactor* topical report, work performed under contract No.: DE-FC22-92PC90543, 29 p.

AIR PRODUCTS AND CHEMICALS (1998) *Economic Analysis LPMEOH process as an add-on to integrated gasification combined cycle (IGCC) for coproduction*, prepared for the United States Department of Energy, Federal Energy Technology Center, under cooperative Agreement No. DE-FC22-92PC90543, 65 p.

AIR PRODUCTS AND CHEMICALS AND EASTMAN CHEMICAL COMPANY (1998) *Alternative fuels field test unit support to Kingsport LPMEOH demonstration unit December 1997- January 1998 topical report*, Prepared for the United States Department of Energy, Federal Energy Technology Center, Under cooperative agreement no. DE-FC22-92PC90543, 37 p.

AIR PRODUCTS AND CHEMICALS (1991) *Liquid phase methanol Laporte development unit: Modification, operation, and support studies, Topical report for the period April 9, march 9, 1991, task 2.0:Run E-5, Gas Hold-Up and equipment evaluation studies*, prepared for the U.S. Department of energy under contract no. AC22-87PC90005, 65 p.

AIR PRODUCTS AND CHEMICALS (1985) *Liquid phase methanol process development unit: Installation, operation, and support studies, Topical report, task:5 Laporte LPMeOH PDU Renovation, installation, and shake down (Run F-1)*, Prepared for the United States Department of Energy, Under contract no. DE-AC22-81PC30019, contract period 28 September 1981-29 November 1985, 135 p.

AIR PRODUCTS AND CHEMICALS (1984) *Liquid phase methanol (LPMeOH) process development unit (PDU)- 40 day run at Laporte, Texas (1984)*, Prepared for United States Department of Energy and Electric Power Research Institute, Under contract no. DE-AC22-81PC30019.

AIR PRODUCTS AND CHEMICALS (1990) *Liquid phase methanol Laporte PDU: Modification, operation, and support studies, topical report Task 3.4: Adsorbent evaluation for removal of catalyst poisons from synthesis gas*, prepared for the U.S. Department of energy under contract no. DE-AC22-87PC90005, contract period 9 April 1987- 9 October 1990, 95 p.

AIR PRODUCTS AND CHEMICALS (1990) *Liquid phase methanol Laporte PDU: Modification, operation, and support studies, topical report Task 3.8: Catalyst poisons field demonstration*, prepared for the U.S. Department of energy under contract no. DE-AC22-87PC90005, contract period 9 April 1987- 9 October 1990, 55 p.

AIR PRODUCTS AND CHEMICALS (1987) *Laporte liquid-phase methanol process development unit: Continued operation in Liquid entrained catalyst mode, final report February 1987*, prepared for U.S. Department of Energy and Electric Power Research Institute, 277 p.

AKITA, K., FUMITAKE, Y. (1973) Gas holdup and volumetric mass transfer coefficient in bubble columns. Effect of liquid properties, Ind. Eng. Process Des. Develop., vol. 12, no.1, p.76-80.

BEENACKERS, A., LOMMERTS, B., GRAAF, G., (2000) *Mathematical modeling of internal mass transport limitations in methanol synthesis*, Chemical Engineering Science, vol. 55, no. 23, p. 5589-5598.

BEENACKERS, A., VAN DER LAAN G., BAIQUAN, D., STRIKWERDA, C. (1999) Liquid-phase methanol synthesis in apolar (squalane) and polar (tetraethylene glycol dimethylether) solvents, Catalysis Today, vol. 48, no. 1-4, p. 93-100.

BEENACKERS, A., GRAAF, H., WINKELMAN, E., STAMHUIS, E. (1998) Kinetics of the three phase methanol synthesis, *Chemical Engineering Science*, vol. 43, no. 8, p. 2161-2168.

BEENACKERS, A. BREMAN, B., SCHUURMAN, H., OESTERHOLT, E., (1995) *Kinetics of the gas slurry methanol-higher alcohol synthesis from CO/CO₂/H₂ over a Cs-Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst, including simultaneous formation of methyl esters and hydrocarbons* *Catalyst Today*, vol. 24, no.1-2, p.5-14.

BEENACKERS, A. BREMAN, B., SCHUURMAN, H., OESTERHOLT, E., (1994) *A kinetic model for the methanol-higher alcohol synthesis from CO/CO₂/H₂ over Cu/ZnO based catalysts, including simultaneous formation of methyl esters and hydrocarbons* *Chemical Engineering Science*, vol. 49, no.24A, p.4409-4428.

BEENACKERS, A., GRAAF, G., SCHOLTENS, H., STAMHUIS, J. (1990) *Intra-particle diffusion limitations in low pressure methanol synthesis* *Chemical Engineering Science*, vol. 45, no. 4, p.773-783.

BROWN, W., FRENDUTO, F., (September 1992) *Fuel and power coproduction the integrated gasification/liquid phase methanol (LPMEOH) demonstration project*, First annual clean coal technology conference, Cleveland Ohio.

CAMPBELL, J.C., LAHERRÈRE, J.H., (March 1998) *The end of cheap oil, global production of conventional oil will begin to decline*, *Scientific American*, p.78-83.

DECKWER, W., VON WEDEL, W., LEDAKOWICZ, S. (1988) *Kinetics of methanol synthesis in the slurry phase*, *Chemical Engineering Science*, vol. 43, no. 8, p. 2169-2174.

DECKWER, D., SHAH, Y., KELKAR, G., GODBOL, S. (MAY 1982) *Design parameters estimations for bubble column reactors*, *AIChE Journal*, vol.28, no.3, p.353-378.

DECKWER, D., SERPEMEN, Y., RALEK, M., SCHMIDT, B., (1982) *Modeling the Fisher-Tropsch synthesis in the slurry phase*, *Ind. Eng. Chem. Des. Dev.*, vol. 21, no. 2, p. 231-241.

DECKWER, D., YOUSSEFLI, ZAIDI, A., RALEK, M., (1980) *Hydrodynamic properties of the Fisher Tropsch slurry process*, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, vol 19, no. A, p. 699-708.

DE SWART, J., KRISHNA, R. (April 1995) *Influence of particles concentration on the hydrodynamics of bubble column slurry reactors*, *Ichem E.*, **vol. 73**, part A, p. 308-313.

DIMITRI, G.YUANXIANG,W. (2000) *Hydrodynamic simulation of methanol synthesis in gas-liquid slurry bubble column reactors*, *Chemical Engineering Science*, **vol. 55**, no. 3 , p. 573-587.

DUMON, R, GUIBET, J.C., Y PORTAS J. (1984) *Le méthanol, réalités et perspectives*, Paris, Éditeur Masson, 240 p.

ESPOSITO, R., LAGE, P. (1999) *Experimental determination of bubble size distributions in bubble columns: prediction of mean bubble diameter and gas hold up*, *Powder Technology*, **vol. 101**, no. 2, p. 142-150.

FAN, L., LEE, D. (1999) *Gas disengagement technique in a slurry bubble column operated in the coalesced bubble regime*, *Chemical Engineering Science*, **vol. 54**, no. 13-14, p. 2227-2236.

GAMWO, I., SOONG, Y. HALOW, J. (2000) *A three phase hydrodynamic model for slurry reactors*, *American Society of Mechanical Engineers Appl Mech Div AMD*, **vol. 244**, p.25-30.

GAR B.H, WILLIAM S. E., DAVIDM. (1999), *Reaction and Surface Characterization Study Higher-Alcohol Synthesis Catalysts XII: K- and Pd-Promoted Zn/Cr/Mn Spinel Catalysis Today* Vol. 5 no. 299.

GAVROY, D., JOLEY-VUILLEMIN, CORDIER ,G., DELMAS, H., (August 1995) *Gas hold-up, liquid circulation and gas liquid mass transfer in slurry bubble columns*, *Trans I Chem. E.*, **vol. 73**, Part A, 637-642

GIDASPOW, D., GAMWO, I., HALOW, J., MOSTOFI, R., (2003) *CFD Models for methanol synthesis three-phase reactors: reactor optimization*, *Chemical Engineering Journal*, **vol. 93**, no. 2, p. 103-112.

GIDASPOW, D., MATONIS, D., BAHARY, M. (July 2002) *CFD simulation of flow and turbulence in slurry bubble column*, *AIChE Journal*, **vol. 48**, no. 7, p. 1413-1429.

GOODBY, B., PEMBERTON, J., (1988) *xps characterization of a commercial Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst: effects of oxidation, reduction, and the steam reformation of methanol*, Applied Spectroscopy, **vol. 42**, no. 5, p.754-760.

HIKITA, H., ASAI, S., TANIGAWA, K., SEGAWA, K., KITAO, M., (1980) *Gas hold-up in bubble columns*, Chemical Engineering Journal, **vol. 20**, no.1, p.59-67.

HOFLUND, G., EPLING, W., MINAHAN, D., (1999) *An efficient catalyst for the production of isobutanol and methanol from syngas. XI. K- and Pd-promoted Zn/Cr/Mn spinel (excess ZnO)*, Catalysts Letters, **vol. 62**, p. 169-173.

IGLESIA, E., MEITZNER, G., (1999) *New insights into methanol synthesis catalysts from X-ray absorption spectroscopy*, Catalysis Today, **vol. 53**, no. 3, p.433-441.

JIANG, D., LI, K., (1999) *Methanol synthesis from syngas in the homogeneous system*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, **vol. 147**, p. 125-130.

JIANPING, W., SHONGLIN X. (1998) *Local hydrodynamics in a gas-liquid-solid-three-phase bubble column reactor* Chemical Engineering Journal, **vol. 70**, no. 1, p. 81-84.

JIN, Y., WANG, J., YANG, W., (2001) *Mass transfer characteristics of syngas components in slurry system at industrial conditions*, Chem. Eng. Technol., **vol. 24**, no.6, p. 651-657.

JOSHI, B., VITANKAR, S., KULKARNI, A., DHOTRE, T., EKAMBARA, K., (2002) *Coherent flow structures in bubble column reactors*, Chemical Engineering Science, **vol. 57**, no. 16, p. 3157-3183.

KATSUHIKO, M., LIANG-SHIH, F. (January 1985) *Fundamentals of gas-liquid-solid fluidization*, AIChE Journal, **vol. 31**, no. 1, p. 1-34.

KAYODE, C. A. (2001) *Modeling of chemical kinetics and reactor design*, USA, Gulf Professional Publishing

KRISHNA, R., VAN BATEN, J., URSEANU, M., ELLENBERGER, J. (2001a) *A scale up for bubble column slurry reactors*, Catalysis Today, **vol. 66**, no. 2-4, p.199-207.

KRISHNA, R., VAN BATEN, J., URSEANU, M., ELLENBERGER, J. (2001b) *Design and scale up of a bubble column slurry reactor for Fisher-Tropsch synthesis*, Chemical Engineering Science, **vol. 56**, no. 2, p. 537-545.

KRISHNA, R., URSEANU, M., DREHER, A. (2000a) *Gas hold-up in bubble columns: influence of alcohol addition versus operation at elevated pressure*, Chemical Engineering Processing, **vol. 39**, no. 4, p. 371-378.

KRISHNA, R., VAN BATEN, J., URSEANU, M. (2000b) *Three phase Eulerian simulations of bubble column reactors operating in the churn turbulent regime: a scale up strategy*, Chemical engineering science, **vol. 55**, no. 16, p. 3275-3286.

KRISHNA, R., DESWART, J., VAN VLIET, R. (1996) *Size, structure and dynamics of "large bubbles" in a two dimensional slurry bubble column*, Chemical Engineering Science, **vol. 51**, no. 20, p. 4619-4629.

LARIACHI, F., CASSANELLO, M., CHAOUKI, J., GUY, C. (September 1996) *Flow structure of the solids in a 3-D Gas-Liquid-Solid fluidized bed*, AIChE Journal, **vol. 42**, no. 9, p. 2439-2452.

LIANG-SHIH, F., XUKUN, L., LEE, D., LAU, R., YANG, G. (APRIL 1999) *Maximum stable bubble size and gas hold up in high pressure Slurry bubble columns*, AIChE Journal, **vol. 45**, no. 4, p. 665-680.

LIANG-SHIH, F., REESE, J., CHEN, R. (July 1994) *flow structure in a three-dimensional bubble column and three-phase fluidized bed*, AIChE Journal, **vol. 40**, no. 7, p. 1093-1104.

LIU, J., SHI, J., HE, D., ZHANG, Q., WU, X., LIANG, Y., ZHU, Q., (2001) *Surface active structure of ultra-fine Cu/ZrO₂ catalysts used for the CO₂+H₂ to methanol reaction*, Applied Catalysis A: General 218, p. 113-119.

MOUZA, A., DALAKOGLU, G., PARAS, S. (2005) *Effect of liquid properties on the performance of bubble column reactors with fine pore spargers*, Chemical Engineering Science, **vol. 60**, no. 5, p. 1465-1475.

MINAHAN, D., (1998) *An efficient catalyst for the production isobutanol and methanol from syngas. VIII: Cs- and Pd-promoted Zn/Cr spinel (excess ZnO)*, Catalysis Letters, **vol. 50**, p. 199-203.

PARK, H. R. (1977) *Synthèse du méthanol et des alcools supérieurs à partir d'oxyde de carbone et d'hydrogène sur catalyseur à cuivre*, Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie Paris VI, 195 p.

RAMACHANDRA, P.K.;SHENDE, B.W.;GHOSH,P.K. (December1982) *Designing a helical heat exchanger*, Chemical Engineering, **vol. 89**, n.25, p.85-88.

REDDY, K.A., DORAISWAMY, L.K. (February 1967) *Estimating liquid diffusivity*, I & E C Fundamentals, **vol. 6**, no. 1, p. 77-79.

SCHWEICH, D. (2001) *Génie de la réaction chimique*, Paris, Éditions TEC & DOC, 603 p.

SETINC, M., LEVEC, J., (2001) *Dynamics of a mixed slurry reactor for the three-phase methanol synthesis*, Chemical Engineering Science, **vol. 56**, no. 21-22, p.6081-6087.

SLOCZYNSKI, J., GRABOSKY, R., KOZLOWSKA, A., LACHOWSKA, M., SKRZYPEK, J. (2001) *Methanol synthesis from CO₂ and H₂ on Cu/ZnO/Al₂O₃-ZrO₂ catalysts. Catalytic Activity and adsorption reactants*, Polish J. Chem., **vol. 75**, p. 733-742.

SMITH, J. M. (1981) *Chemical engineering kinetics*, 3^e édition, McGraw-Hill, 668 p.

STEPHEN, W., CASSANO, A. E. (1986) *Concepts and design of chemical reactors*, s.l., Gordon and Breach Science Publishers, vol. 3, 572 p.

SUN, J., METCALFE, I., SAHIBZADA, M., (1999) *Deactivation of Cu/ZnO/Al₂O₃ methanol synthesis catalyst by sintering*, Ind. Eng. Chem. Res., **vol. 38**, no. 10 , p. 3868-3872.

TOYIR, J., RAMIREZ DE LA PISCINA , P., LLORCA, J., FIERRO, J.L., HOMS, N., (2001) *Methanol synthesis from CO₂ and H₂ over gallium promoted copper-based supported catalysts. Effect of hydrocarbon impurities in the CO₂/H₂ source*, Phys.Chem. no. 3, 4837-4842.

TRAMBOUZE, P., EUZEN, J.P. (2002) *Les réacteur chimiques de la conception à la mise en ouvre*, Paris, Éditions TECHNIP, 673 p.

URSEANU, M., GUIT R., STANKIEWICZ,A., VAN KRANENBURG, G., LOMMEN, J. (2003) *Influence of operating pressure on the gas hold-up in bubble columns for high viscous media*, Chemical Engineering Science, **vol. 58**, no. 3-6 , p. 697-704.

U.S. DEPARTMENT OF ENERGY (1992) *Comprehensive report to congress clean coal technology program Commercial-Scale demonstration of the liquid phase methanol*, rapport préparé pour le congress, Whashington ,D.C., August 1992, 37 p.

VAN BATEN, J. ELLENBERGER, J., KRISHNA, R. (2003) *Scale-up strategy for bubble column slurry reactors using CFD simulations*, Catalysis Today, **vol. 79-80**, p. 259-265.

VILLERMAUX, J. (1995) *Génie de la réaction chimique conception et fonctionnement des réacteurs*, Paris, 2^e Édition, Éditions TEC & DOC, 443 p.

WILKINSON, P., HARINGA,H. (1994) *Mass transfer and bubble size in a bubble column under pressure*, Chemical Engineering Science, **vol. 49**, no. 9, p. 1417-1427.

YONG,J,YANG, W.,WANG J. (2001) *Mass transfer characteristics of syngas components in slurry system at industrial conditions*, Chemical engineering Technology, **vol. 24**, p. 651-657.